Beiträge zur Kenntnis der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Wedekind

aus Altona.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Beiträge zur Kenntnis der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Wedekind

aus Altona.

AGAD. LAGO BAT. 8[illegible]4.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Von der Fakultät angenommen am 24. Juli 1907.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552713_0081

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung meines Bruders Prof. Edgar Wedekind unternommen, dem ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank für seine liebenswürdige Unterstützung sage.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung und theoretischer Teil.

Experimenteller Teil.

I. Aktivierungsversuche und Beobachtung der Autoracemisation asymmetrischer Ammoniumsalze 27

a) Methyl-allyl-benzyl-p-tolyl-ammoniumjodid . . . 27

b) Methyl-äthyl-phenacyl-phenyl-ammoniumbromid . . 28

c) qualitative und quantitative Untersuchung der Autoracemisationserscheinungen und Molekulargewichtsbestimmungen aktiver Ammoniumsalze 30

d) Spaltung cyklischer Ammoniumsalze 36

II. Isomerie bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen 41

a) Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid) . 41

b) Äthylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid) . . 52

c) Äthylendi-tetrahydrochinaldin 52

III. Isomerie bei Verbindungen, die gleichzeitig ein asymmetrisches Stickstoff- und Kohlenstoffatom enthalten (Jodessigsäurementhylester-derivate) 53

Einleitung und theoretischer Teil.

Die Frage der Spaltbarkeit asymmetrischer Ammoniumsalze ist in den letzten Jahren grundsätzlich bejahend beantwortet worden.[1]) Die Analogie des asymmetrischen Stickstoffatoms mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist auch dadurch zum Ausdruck gekommen, dafs die Verbindungen, welche die beiden Atome enthalten, in stereoisomeren Formen auftreten können.[2])

Die weitgehende Ähnlichkeit in den Isomerieverhältnissen ist somit dargetan; es bleibt aber doch noch eine Reihe von wichtigen, ungelösten Problemen zurück. Zu den Fragen, die auf dem Gebiete der Stereoisomerie des asymmetrischen Stickstoffes noch zu beantworten sind, und deren teilweise Beantwortung der Gegenstand meiner Untersuchungen war, gehören:

1. Das Aktivierungsproblem und zwar aus folgendem Grunde: Im Laufe der Jahre hat sich gezeigt, dafs asymmetrische Ammonsalze, die mit den bereits gespaltenen grofse Ähnlichkeit haben bzw. denselben direkt homolog sind, auf keine Weise zu spalten waren. Diese Tatsache spricht natürlich nicht gegen die grundsätzliche Möglichkeit der Spaltbarkeit. Die Spiegelbildnatur mufs hier ebenso vorhanden sein, wie bei den analogen und homologen Salzen; es zeigt sich jedoch, dafs hier unverhältnismäfsig gröfsere experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind, als bei den meisten Verbin-

1) E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. 1907. 2. Aufl., Leipzig, Veit u. Co.

2) Jones, Proc. Cambridge Phil. Soc. 22, 466 (1904). — Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3627 (1904).

dungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Besonders auffallend ist nach dieser Richtung das Verhalten des Methyl-allyl-benzyl-p-tolyl-ammoniumsalzes gegenüber dem ersten Beispiel von aktiven Ammonsalzen, dem Methyl-allyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid.[1]) Die p-Tolylbase liefs sich trotz aller darauf verwandten Mühe als d-Kampfersulfonat nicht aktivieren.[2])

Mit Rücksicht auf die Eigentümlichkeit des Falles habe ich versucht, mit der d-Bromkampfersulfosäure, die sich in schwierigen Fällen schon oft bewährt hat, die Aktivierung der p-Tolylbase durchzuführen. Aber auch mit diesem Hilfsmittel war alle Mühe vergebens. Es scheinen demnach bei diesen Salzen die Löslichkeitsunterschiede zu gering zu sein, als dafs eine Spaltung eintreten kann. Diese Aufgabe wird also nur mit Salzen von anderen aktiven Säuren zu lösen sein.

Auch ein anderer Typus von asymmetrischen Ammonsalzen, der bisher auf seine eventuelle Spaltbarkeit nicht untersucht worden ist, wurde nach dieser Richtung hin geprüft. Es handelte sich um das Methyl-allyl-phenacyl-phenyl-ammoniumbromid. Hier erwies sich das d-Bromkampfersulfonat als nicht zur Untersuchung geeignet, da es amorph war; das d-Kampfersulfonat liefs sich nicht in Fraktionen verschiedener Löslichkeit zerlegen.

Ein besonders wichtiges Problem auf diesem Gebiete ist die Frage, ob cyclische asymmetrische Ammonsalze spaltbar sind oder nicht. Bisher ist es nämlich den beteiligten Forschern auf diesem Gebiet in keinem Fall gelungen, zu einem positiven Ergebnis zu gelangen.[3]) Es war daher mit der Möglichkeit zu rechnen, dafs die Ringbildung molekulare Asymmetrie ausschliefst. Es ist mir nun gelungen, nach vielen vergeblichen Versuchen zu einem positiven Resultat zu gelangen und zwar bei der Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumbase,[4]) welche als d-Bromkampfersulfonat unter nicht genau zu definierenden Bedingungen in zwei Fraktionen von verschiedener

---

1) W. J. Pope und Peachy, Trans. Chem. Soc. 77, 1127 (1899). — W. J. Pope und Harwey, ebenda 79, 828 (1901).

2) E. Wedekind und Oberheide, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2724 (1904). Laut mündlicher Mitteilung an E. Wedekind konnte auch W. J. Pope eine Aktivierung nicht bewerkstelligen.

3) Oechslen, Inauguraldissertation, Tübingen 1902, S. 49 u. 50. — Ferner H. O. Jones, Trans. Chem. Soc. 83, 1415—1418.

4) E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 183 (1902).

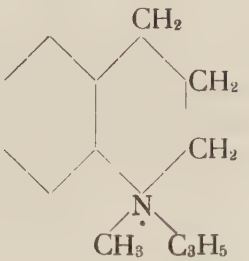
Löslichkeit und Molekulardrehungsvermögen zerlegt werden konnte. Das schwerer lösliche Salz zeigte eine Drehung von

$$[M]_D = +194{,}7^0$$

und das leichter lösliche von

$$[M]_D = +380{,}7^0,$$

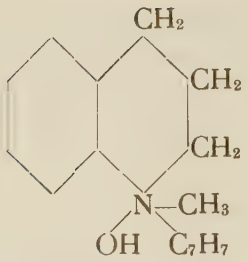
woraus sich unter Berücksichtigung der Drehung des d-Bromkampfersulfosäureions von 275° für das basische Ion von der Formel:



die Drehung von —80,3° und +105,7° ergibt. Die aus dem schwerer löslichen d-Bromkampfersulfonat gewonnenen Jodide zeigten in methylalkoholischer Lösung die Drehungen

$$[\alpha]_D = -20{,}6^0$$
$$[M]_D = -64{,}89^0.$$

Die Geschwindigkeit der Autoracemisation des aktiven Salzes ist aufserordentlich grofs; denn nach 1½ Stunden war die Lösung inaktiv. Hier handelt es sich offenbar um Racemisationsgeschwindigkeiten von ganz anderer Gröfsenordnung als in den bisher studierten Fällen. Hiermit dürften wohl die grofsen Schwierigkeiten der Spaltung cyclischer Salze zusammenhängen. Tatsächlich liefsen sich die Bedingungen, unter denen die Spaltung gelang, nicht genau bestimmen; allerdings gelang einmal eine weitere Spaltung, insoferne als eine Fraktion +434,5° gewonnen wurde. Das daraus hergestellte Jodid erwies sich jedoch nach dem Umkristallisieren schon als inaktiv. Verschiedene Versuche, die Methyl-benzyl-kairoliniumbase



durch fraktionierte Kristallisation des d-Bromkampfersulfonats in ähnlicher Weise zu spalten, verliefen gänzlich ergebnislos, trotzdem die Versuchsbedingungen vielfach variiert wurden. Versuche mit dem d-Kampfersulfonat konnten nicht angestellt werden, da das Kampfersulfonat amorph war.

Die optisch aktiven Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffs unterscheiden sich von den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen dadurch, dafs sie unter bestimmten Bedingungen ihre Drehung relativ schnell verlieren. Dieser Vorgang wird durch Belichtung, besonders aber durch direktes Sonnenlicht aufserordentlich beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Autoracemisation beeinflussen folgende Faktoren:

1. Natur des Lösungsmittels (bisher nur in Chloroform, nicht in Alkohol beobachtet, daher Einfluſs des Lösungsmittels wahrscheinlich).
2. Chemische Natur der Anionen.
3. Konstitution des optisch aktiven Kations (hier sind die verschiedensten Abstufungen in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet worden).[1])
4. Wärme (siehe unten).
5. Belichtung.

Ich habe meine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die ersten beiden Punkte gerichtet.

Was zunächst den Einfluſs des Lösungsmittels anbelangt, so konnte ich konstatieren, dafs aufser dem Chloroform auch noch das Bromoform die Eigenschaften besitzt, die Autoracemisation zu

---

1) E. Wedekind und Fröhlich haben Unterschiede in der Racemisationsgeschwindigkeit von strukturisomeren Basen festgestellt. — Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1647 (1907).

bewirken. Zum Vergleich der beiden Lösungsmittel diente das aktive d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid. Es brauchte z. B. ein Drehungsabfall von 0,40° in Chloroformlösung zwei Tage bei Zimmertemperatur, während in Bromoformlösung ein Drehungsabfall von 0,30° bereits in 14¼ Stunden erfolgte. Aus diesen rein qualitativen Versuchen geht hervor, dafs Bromoform stärker racemisierend wirkt als Chloroform, wobei zu berücksichtigen ist, dafs die Versuche mit ersterem im zerstreuten Tageslicht, letztere im Dunkeln vorgenommen wurden. (Näheres siehe Tabelle im experimentellen Teil.)

Von anderen analogen Lösungsmitteln wurden untersucht: Methylenjodid, Chlorpikrin und Tetrachlorkohlenstoff. Wegen zu geringer Löslichkeit des Jodids mufsten die Versuche mit diesen Lösungsmitteln aufgegeben werden. Es sei noch darauf hingewiesen, dafs, wie schon oben erwähnt, das aktive Kairolinallyljodid sich in methylalkoholischer Lösung in 1½ Stunden autoracemisiert. Aus den unten mitzuteilenden Versuchen mit Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff und asymmetrischem Stickstoffatom geht hervor, dafs die aus letzterem erhältlichen Betaïne der Tetrahydroisochinolinreihe sich in alkoholischer Lösung aufserordentlich schnell autoracemisieren. Zusammenfassend läfst sich also sagen, dafs der Einfluſs des Lösungsmittels viel allgemeiner ist, als man bei der Entdeckung des Phänomens der Autoracemisation erwarten konnte.

In bezug auf den Einfluſs der Anionen auf die Autoracemisation habe ich folgendes gefunden: Die Erscheinung, die bisher nur an Jodiden wahrgenommen wurde, beschränkt sich, soweit die von mir untersuchte Methyl-propyl-phenyl-benzylammoniumbase in Frage kommt, auf die Halogenide mit Ausnahme des Fluorids. Das Fluorion nimmt also auch in dieser Beziehung gegenüber den anderen Halogenen eine Ausnahmsstellung ein. Hervorzuheben ist, dafs der Ersatz des Halogens durch andere Ionen, namentlich durch das Nitration zu optisch beständigen Verbindungen führt. In denselben ist die Geschwindigkeit der Autoracemisation so gering, dafs ein merklicher Rückgang der Drehung auch nach mehrtägigem Stehen im Tageslicht nicht beobachtet werden konnte.

Zwischen Jodid, Bromid und dem Chlorid bestehen in bezug auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation erhebliche Unterschiede, die schon bei den qualitativen Untersuchungen beobachtet werden konnten. Darnach nimmt die Geschwindigkeit ab vom Jod

über Brom zum Chlor. Das Chlorid racemisiert sich so langsam dafs ein Drehungsabfall von 1,33° bis 0,98° 72 Stunden erforderte. (Näheres darüber siehe Tabellen im experimentellen Teil.)

Ein quantitativer Vergleich der Autoracemisationsgeschwindigkeiten der drei racemisierbaren Halogensalze erschien um so naheliegender, als E. Wedekind[1]) bereits die Racemisationsgeschwindigkeit des Jodids untersucht hatte und als monomolekulare Reaktion erkannt hat. Nachdem sich aus oben erwähnten orientierenden Versuchen ergeben hatte, dafs bei der der Zimmertemperatur naheliegenden Temperatur von 25° die Messungen an dem Bromid und mehr noch beim Chlorid in angemessener Zeit nicht zu Ende zu führen sein würden, so wurde der Vergleich der drei Haloïdsalze bei 35° vorgenommen. Allerdings wurde dadurch die Racemisationsgeschwindigkeit des Jodids so gesteigert, dafs die Genauigkeit der Ablesungen etwas litt. Die Temperatur mufste jedoch so hoch sein, um beim Chlorid eine genügende Anzahl von Beobachtungen bei 14stündiger Versuchsdauer zu erhalten. Die durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten bei 35° $\left[$berechnet nach der Formel[2]) $\frac{1}{t}\left(\log\frac{\alpha_0}{\alpha_x}\right)\right]$ waren folgende:

Für das Jodid 0,006503,
„ „ Bromid 0,001305,
„ „ Chlorid 0,0002703.

Darnach gestalten sich die Verhältnisse des Jodids zum Bromid wie 4,95:1, also etwa 5:1, die des Bromids zum Chlorid wie 4,83:1, also auch annähernd wie 5:1, so dafs das Geschwindigkeitsverhältnis der Halogensalze sich in abgerundeten Zahlen folgendermafsen darstellt:

$$Cl:Br:J = 1:5:25.$$

An diesen Zahlen ist von besonderem Interesse die Tatsache, dafs das Geschwindigkeitsverhältnis von J zu Br das gleiche wie von Br zu Cl ist. Man wird nicht fehlgehen mit der Annahme, dafs das Ausbleiben der Autoracemisation beim Fluorid die Folge einer aufserordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit ist. Hiebei

---

1) E. Wedekind, Zeitschr. für Elektrochemie 17, 330–336 1906.

2) Wobei α_0 der Wert der Anfangsablesung, α_x der Wert der Ablesung bei der jeweiligen Temperatur ist.

ist zu bedenken, dafs diese quantitativen Versuche beim Bromid und Chlorid bei einer 15—20° höheren Temperatur vorgenommen wurden, als die qualitativen beim Fluorid. Die Geschwindigkeitsmessung beim Jodid bei 35° läfst ferner noch den Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation erkennen, wenn man die früher von E. Wedekind[1]) erhaltenen Zahlen (bei 25°) heranzieht. Die Geschwindigkeitskonstante bei 25° ergab sich im Durchschnitt zu 0,0013, während ich bei der um 10° höheren Temperatur die Konstante 0,006503 fand; darnach wird die Autoracemisationsgeschwindigkeit für 10° Temperaturerhöhung um das Fünffache gesteigert.

Nach van t'Hoff[2]) bringt in der Regel eine Temperatursteigerung von 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor, während nach Nernst[3]) die Vergröſserung der Reaktionsgeschwindigkeit 10—12% pro Grad der Temperaturerhöhung betragen kann. Hingewiesen sei noch darauf, dafs die Konstante des Bromids bei 35° dieselbe ist wie die des Jodids bei 25°.

Was die Ursache dieser Autoracemisation anbetrifft, so sei auf die Versuche von H. v. Halban[4]) hingewiesen. Derselbe fand, dafs das Phänomen der Autoracemisation mit einer Spaltung in Alkyljodid und Tertiärbase Hand in Hand geht. Nach neueren Versuchen[5]) ist in den bisher untersuchten Fällen diese Ansicht prinzipiell zutreffend. Jedoch hat die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit ergeben, dafs letztere langsamer ist als die Racemisationsgeschwindigkeit. Die Autoracemisation ist demnach nur teilweise auf Konto der Zersetzung zu setzen; wie man sich mit dem übrig bleibenden Teil abzufinden hat, darüber lassen sich nur Vermutungen anstellen. Hier soll nur noch erwähnt sein, dafs ich versucht habe, die Dissoziation der asymmetrischen Ammoniumsalze in Bromoformlösung durch Molekulargewichtsbestimmung zu verfolgen. Bromoform hat vor Chloroform den Vorzug, dafs man mit demselben annähernd

---

1) E. Wedekind, loc. cit.

2) Van t'Hoff, Vorlesungen über chemische Dynamik S. 225.

3) Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 617.

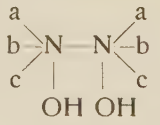
4) H. v. Halban, Zeitschr. für Elektrochemie 1907 S. 57 und 58. — E. Wedekind, loc. cit. S. 58 und 59.

5) Diese Versuche wurden jüngst von Herrn Paschke im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

bei normaler Temperatur Molekulargewichtsbestimmungen ausführen kann. Leider konnte der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels für die erforderliche Zeitdauer der Versuche nicht genügend konstant erhalten werden. Immerhin zeigte sich auch hier eine Dissoziation dadurch an, dafs das scheinbare Molekulargewicht nach einiger Zeit kleiner als das berechnete war, nachdem es anfänglich zu grofs gefunden wurde.

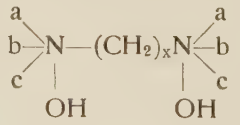
Isomerie bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

Die Analogie des asymmetrischen Stickstoffes mit dem asymmetrischen Kohlenstoff, die seither durch viele Untersuchungen belegt worden ist, läfst voraussehen, dafs bei zwei asymmetrischen Stickstoffatomen zwei inaktive Isomere zu erwarten sind[1]): Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen sind schon dargestellt.[2]) In Betracht kamen für derartige Versuche natürlich nur zweisäurige Basen, in welchen die beiden Stickstoffatome durch mindestens ein Kohlenstoffatom getrennt sind, denn diquartäre Basen vom Typus



sind nicht zugänglich.[3])

Anwendbar wären Basen vom Typus



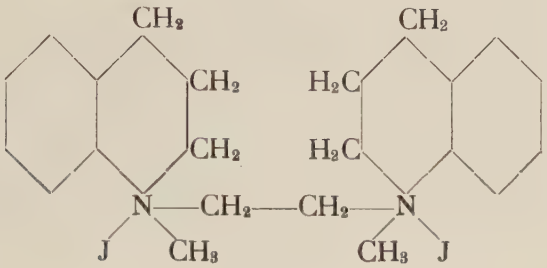
---

1) Vergleiche: van t'Hoff, Lagerung der Atome im Raum (2. Aufl.) S. 39. — Meyerhofer, Stereochemie S. 40. — Hantzsch, Grundrifs der Stereochemie (2. Aufl.) S. 17 folg.

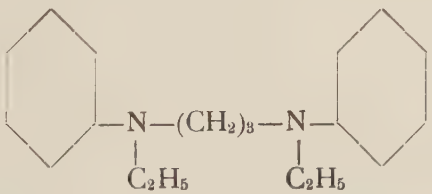
2) Sie haben sich aber als einheitlich gezeigt. E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1168, und E. Wedekind u. Oechslen, ibid. 3800 (1903).

3) Vergl. E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs (2. Aufl.) S. 12. — Vergl. auch Harries u. Haga, Ber. d. d. chem. Ges. 31, S. 57 (1896).

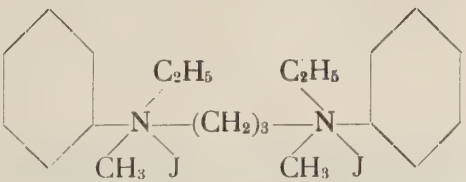
Von den für die Synthese der diquartären Salze in Betracht kommenden ditertiären Basen konnten für mich nur Abkömmlinge des Äthylens und Trimethylens in Betracht kommen, da die Methylenbasen der aromatischen Reihe nicht leicht zugänglich sind. Eine Äthylenbase und zwar das Äthylendikaïroliniumjodid:



ist bereits von E. Wedekind[1]) dargestellt worden und konnte nicht in inaktive Isomere zerlegt werden. Ich wandte mich zunächst zweiwertigen Ammonbasen der Trimethylenreihe zu, in der Erwartung, hier auf eine gröfsere Additionsfähigkeit der erforderlichen ditertiären Basen zu stofsen als in der Äthylenreihe. Diese Vermutung bestätigte sich, als ich auf Trimethylen-diäthylanilin:



zwei Moleküle Methyljodid einwirken liefs, um zum diquartären Salz

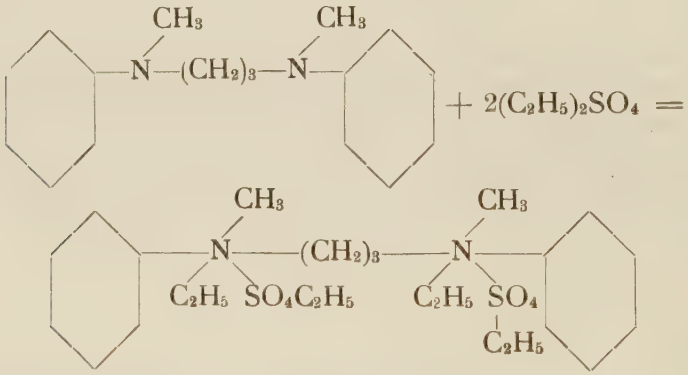


zu gelangen.

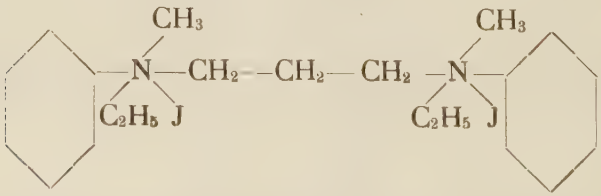
---

1) E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1842 (1905).

Das Trimethylendi(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid) läfst sich schon durch Kristallisation in ein schwerer lösliches hochschmelzendes und in ein leichter lösliches niedriger schmelzendes Jodid zerlegen, abgesehen von einem Monojodmethylat, welches als Nebenprodukt ausgeschieden wird. Die Differenz der Zersetzungspunkte der beiden gleichzusammengesetzten Salze beträgt 44°. Um die Möglichkeit auszuschliefsen, dafs eines der beiden Jodide durch teilweise Verdrängung des Äthylradikals durch Methyl zustande gekommen sei, wurde das obengenannte Jodid auch auf dem umgekehrten Wege dargestellt. Diese Möglichkeit war mit Rücksicht auf neuere Beobachtungen von E. Wedekind[1]) nicht von der Hand zu weisen. Das Jodid wurde demgemäfs dargestellt durch Einwirkung von Äthylsulfat auf Trimethylendi(methylanilin) entsprechend dem Schema:



Durch Behandlung mit Jodkali erhielt man:



Tatsächlich entstanden hiebei sowohl das hochschmelzende Jodid vom Zersetzungspunkte 222° als auch das Jodid vom Zersetzungspunkt 177°, letzteres allerdings in sehr geringer Menge. Die An-

1) E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 481 (1906).

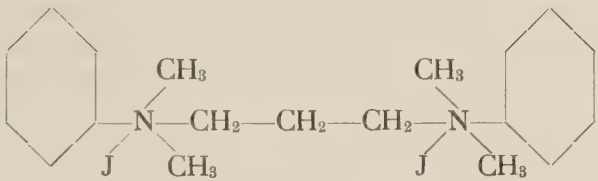
wesenheit von Trimethylendi-[dimethylanilin], welches eventuell durch Verdrängung der Äthylgruppen durch Methyl auf dem ersten Wege hätte entstehen können, würde sich schon durch das Analysenresultat verraten, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht. Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid) gibt folgende Zahlen:

$$44{,}53\,\%\ \text{C};\ 5{,}65\,\%\ \text{H};\ 44{,}88\,\%\ \text{J},$$

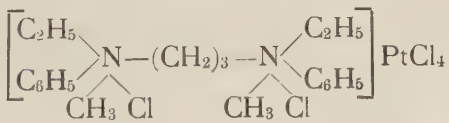
Trimethylendi-(dimethyl-phenyl-ammoniumjodid) hingegen:

$$42{,}40\,\%\ \text{C};\ 5{,}20\,\%\ \text{H};\ 47{,}21\,\%\ \text{J}.$$

Zum Überfluſs wurde das Trimethylendi-(dimethylphenylammoniumjodid) synthetisch aus Trimethylen-dimethyl-anilin und Jodmethyl dargestellt. Dasselbe hat folgende Formel:



Tatsächlich erwies sich der Körper als verschieden von den beiden anderen Salzen. Die Isomerie erhält sich auch in anderen Salzen, welche aus derselben diquartären Ammonbase dargestellt wurden. Alle Bemühungen, eine Umlagerung des niedrigschmelzenden Jodids in das hochschmelzende zu erzielen, waren vergeblich, wenn auch zuweilen Andeutungen für eine teilweise eingetretene Umlagerung vorhanden waren. Besonders schwierig gestaltete sich die Untersuchung der Chloroplatinate, welchen die gemeinsame Formel:

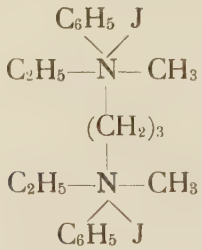


zukommt.

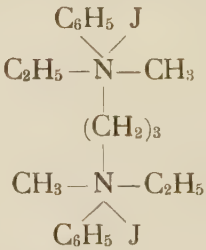
Das Chloroplatinat aus dem niedrigschmelzenden Jodid scheint nämlich nach viertägigem Kochen in mäſsig konzentrierter salzsaurer Lösung teilweise aus Kristallen des Chloroplatinats des hochschmelzenden Jodids zu bestehen. Nach Mitteilung von Herrn Dr. Fock-Charlottenburg sind die beiden Salze bei der mikroskopischen Unter-

suchung ohne polarisiertes Licht zum Verwechseln ähnlich. Im polarisierten Licht ergaben sich jedoch Unterschiede, so dafs eine neue Kristallform des Chloroplatinats aus dem niedrig schmelzenden Jodid vorzuliegen scheint. Die Zersetzungspunkte beider sind merkwürdigerweise dieselben (222°). Die Chloroaurate haben etwas verschiedene Zersetzungspunkte.

Bemerkenswert ist auch die aufserordentliche Ähnlichkeit der d-Kampfersulfonate, welche sich beide bei 118—120° zersetzen und kleine prismatische Nadeln bilden. Die tatsächliche Verschiedenheit ergibt sich durch Überführung in die beiden verschiedenen Chloroplatinate. Bezüglich kristallographischer Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil, insbesondere auf die Tabellen hingewiesen. Eine der beiden Basen, welche den Jodiden zugrunde liegen, sollte im Sinne der Le Bel-van t'Hoffschen Lehre dem Traubensäuretypus entsprechen, also spaltbar sein, während die andere dem Typus der Mesoweinsäure entsprechen sollte, eine Vorstellung, die man durch folgende Projektionsformeln sich veranschaulichen kann.



Mesoweinsäuretypus.



Traubensäuretypus.[1])

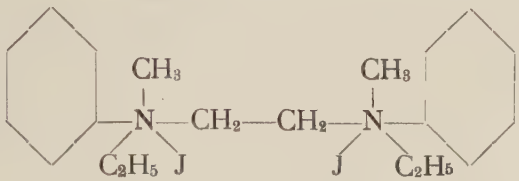
Um diese Forderungen zu prüfen, wurden beide Basen in die Di-d-kampfersulfonate und Di-d-bromkampfersulfonate verwandelt und beide der fraktionierten Kristallisation aus den verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen. Es konnte indessen kein Gang in den Molekulardrehwerten dieser Salze konstatiert werden. Auch die zurückgewonnenen Jodide erwiesen sich als inaktiv, so dafs die Aktivierung in beiden Fällen als nicht gelungen zu betrachten ist. Daher mufs auch die Frage, welches Salz dem Traubensäure- resp. dem Mesoweinsäuretypus entspricht, vorläufig unerledigt bleiben.

Damit ist aber das hier diskutierte Problem aus der Stereochemie des asymmetrischen Stickstoffs gegenüber analogen Fällen

1) Die inaktiven Salze sind natürlich als äquivalente Gemenge der beiden Spiegelbilder zu verstehen.

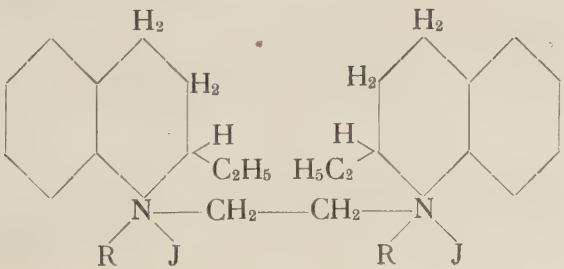
aus der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs nicht im Rückstande, denn die Spaltung einer der beiden stereoisomeren Diäthylbernsteinsäuren resp. Diäthylglutarsäuren ist auch bisher nicht gelungen. Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, diese zunächst vereinzelten Fälle von Isomerie bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen auf breitere Grundlage zu stellen.

Ich habe nach dieser Richtung hin verschiedene Versuche angestellt. Unter anderem wurde aus Äthylen-di-äthylanilin und zwei Molekülen Jodmethyl das folgende Salz dargestellt.



Dasselbe erwies sich jedoch als zur Untersuchung nicht sonderlich geeignet, da es zu leicht zersetzlich war. Ferner wurde das Äthylen-di-äthylanilin auf ein Molekül Benzylbromid einwirken gelassen, in der Hoffnung, dafs dadurch nur ein Stickstoffatom asymmetrisch würde, um dann das zweite Stickstoffatom mit Jodmethyl in einen von dem ersteren verschiedenen Stickstoffkomplex überzuführen; es gelang indessen nicht, auf die angedeutete Weise eine Verbindung mit zwei verschiedenen asymmetrischen Stickstoffatomen darzustellen; das Benzylbromid addierte sich nämlich nicht an die ditertiäre Base.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dafs ich auch einen Versuch gemacht habe, eine Verbindung mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen und zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen darzustellen. Es sollte das Äthylen-ditetrahydrochinaldin mit zwei Molekülen eines Alkyljodids zusammengebracht werden, um ein diquartäres Salz von folgender Formel zu gewinnen:



Das Problem scheiterte an der Unmöglichkeit, eine genügende Menge der ditertiären Base darzustellen, welche mit einer Ausbeute beute von nur 3% entsteht.

Das Problem der asymmetrischen Synthese, welches in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffes eifrigst von verschiedenen Forschern[1]) verfolgt wird, hat in den letzten Jahren zu einigen Erfolgen geführt. (Vergl. die Literatur-Zitate.)

Indessen ist die einfachste Art einer asymmetrischen Synthese, nämlich die Bildung einer aktiven Form eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in einem aktiven Medium nicht in einwandfreier Weise durchgeführt worden, obwohl dieses Problem für die Deutung des Auftretens von aktiven Formen in der Natur von grofser Bedeutung ist.

Da die Bildung von asymmetrischen Stickstoffverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln bewirkt werden kann, so lag der Gedanke nahe, das Problem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes dadurch zu lösen, dafs Synthesen von asymmetrischen Ammonsalzen in aktiven Lösungsmitteln vorgenommen wurden. Wenn überhaupt die Anschauung richtig ist, dafs das entstehende asymmetrische Molekül schon durch den Einfluſs des aktiven Mediums in eine bestimmte Schraubenrichtung hineingedrängt werden kann, so war unter den obwaltenden Verhältnissen ein positives Ergebnis wahrscheinlich. Zu diesem Zweck wurde das Methyl-allyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid in verschiedenen aktiven Lösungsmitteln aus Methyl-benzylanilin und Allyljodid dargestellt. Obwohl auf eine langsame Bildung geachtet wurde, konnte in keinem Fall ein aktives Salz erhalten werden. Es wurden auch mehrere Fraktionen hintereinander untersucht, ohne dafs die Resultate sich geändert hätten; Pope und Kipping haben nämlich in einem Falle einen Lösungsunterschied von Natriumammonracemat in Dextroselösung beobachtet.

Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dafs der Einfluſs des asymmetrischen Mediums auf die Bevorzugung bestimmter Kom-

---

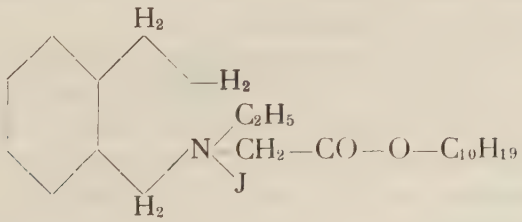
1) Markwald, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 349 und 1368 (1904). — Mc. Kenzie, Journ. Chem. Soc. 87, 1373 (1905) und Proc. Chem. Soc. 22, 61 und 107.

ponenten nicht stark genug ist. Es wird also eine, wenn auch nur lockere Verknüpfung des aktiven Restes mit dem entsprechenden Ammonkomplex nötig sein. Auch hier bietet sich in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes ein guter Angriffspunkt für dieses Problem.

Wenn es nämlich gelingt, ein aktives Halogenalkyl an eine tertiäre asymmetrische Base so anzulagern, dafs der aktive Bestandteil nachher wieder entfernt werden kann, so ist zu erwarten, dafs aktiver asymmetrischer Stickstoff hinterbleibt. Ich habe diese Aufgabe in der Weise bearbeitet, dafs ich Halogenfettsäureester (aus einem aktiven Alkohol) zu kombinieren suchte mit einer tertiären asymmetrischen Base.

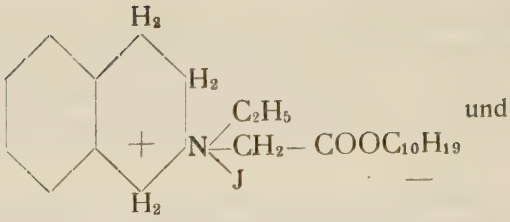
Als geeignetes Objekt erwies sich der bisher unbekannte Jodessigsäurementhylester. Derselbe wurde mit den verschiedensten Tertiärbasen zusammengebracht, bis das geeignetste Objekt gefunden war, welches mit dem Ester in guter Ausbeute ein normales quartäres Salz bildet. Die geeignete mittlere Basizität zeigten das n-Äthyltetrahydroisochinolin und das Methyl-isobutyl-benzylamin.

Eingehend untersucht wurde in erster Linie der n-Äthyltetrahydroisochinoliniumjod-essigsäure-l-menthylester von der Formel:

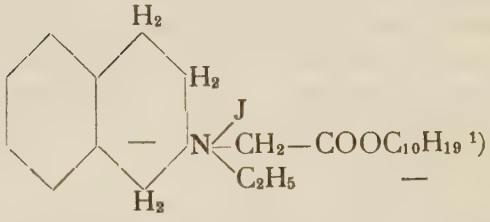


Bei dem Versuch, dieses Salz durch Umkristallisieren zu reinigen, teilte sich dasselbe in zwei Fraktionen von verschiedener Löslichkeit und Aussehen.

Es hatte also der asymmetrische Kohlenstoff offenbar nicht ausgereicht, um den entstehenden asymmetrischen Stickstoff vorherrschend in eine Richtung zu drängen; es waren vielmehr die theoretisch bei der Kombination von aktiven asymmetrischen Kohlenstoff mit inaktiven asymmetrischen Stickstoff zu erwartenden Stereoisomeren entstanden. Dieselben seien durch folgende Formeln veranschaulicht:



und



Sie unterscheiden sich nicht nur durch ihre Löslichkeit, sondern auch durch ihre Zersetzungspunkte sowie durch ihr Drehungsvermögen.

(Hochschmelzendes Jodid $[\alpha]_D = -44{,}87^0$).
(Niedrigschmelzendes Jodid $[\alpha]_D = -17{,}57^0$).

Verschiedene Versuche, dieselben ineinander überzuführen, verliefen resultatlos, auch gelang es nicht, Derivate darzustellen, die eventuell hätten identisch sein können.

Dieser neue Fall von Stereoisomerie unterscheidet sich von denen von Jones[2]) sowie von Scholtz[3]) entdeckten Isomeriefällen dadurch, daſs hier zum erstenmal die Aufgabe gelöst wurde, durch Kombination eines aktiven Halogenalkyls mit einer inaktiven Tertiärbase zu den zu erwartenden Isomeren zu gelangen, während Jones und Scholtz aktive Tertiärbasen (Methylamylanilin bzw. N-alkylconiin) mit inaktiven Halogenalkylen vereinigt haben. Diese Art von Stereoisomerie ist nunmehr fast ebenso vollständig wie in der Stereochemie des Kohlenstoffs.

Obwohl von einer eigentlichen asymmetrischen Synthese nicht mehr die Rede sein konnte, bei erfolgter Trennung der Isomeren,

---

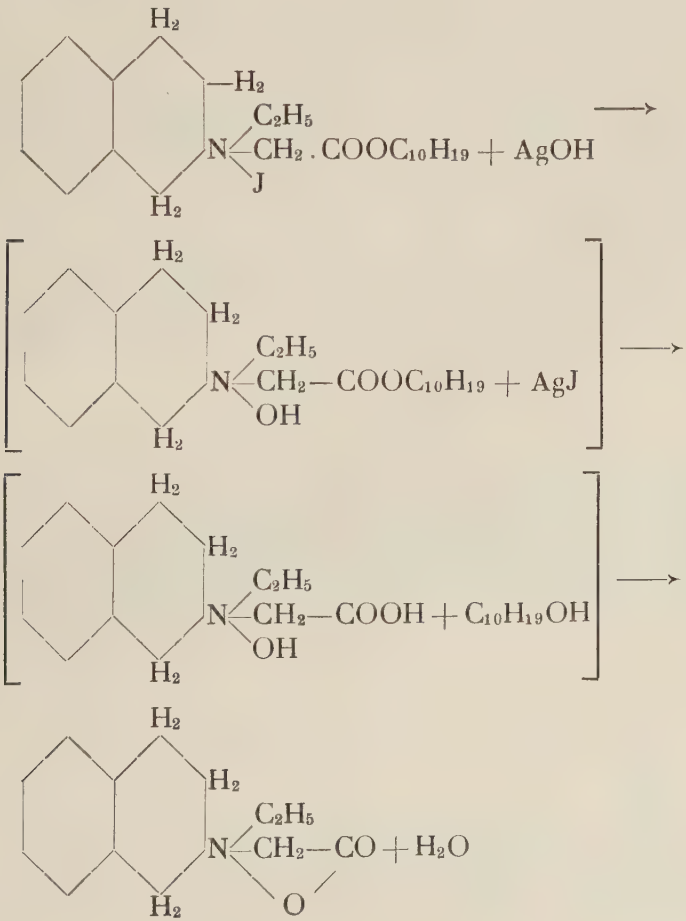
1) Dieselben sind natürlich keine Spiegelbilder, sondern Isomere im Sinne der beiden Borneole, welche aus d-Kampfer bei der Reduktion in ungleichen Mengen entstehen im Sinne der Symbole: $+-$ und $++$.

2) Jones, Proc. Cambridge Phil. Soc. 22, 466 (1904).

3) Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3627 (1904); 38, 595 (1905).

habe ich dennoch versucht, aus jedem der beiden Salze den aktiven Kohlenstoffkomplex zu entfernen, um die zugrunde liegenden aktiven Ammonbasen zu isolieren.

Durch Verseifen auf dem üblichen Wege (durch Alkalien oder Säuren) gelang dies nicht, da eine Trennung von den anorganischen Salzen nicht möglich war. Dagegen fand ich durch einen Zufall eine sehr eigenartige Reaktion, die mir gestattete, in einfacher Weise den zugrunde liegenden asymmetrischen Stickstoffkomplex zu fassen. Versucht man nämlich mit Silberhydroxyd aus den Jodiden die zugehörige Ammoniumbase darzustellen, so erhält man nicht die zu erwartende alkalische Lösung, sondern eine neutrale, da infolge einer Art Selbstverseifung Menthol frei wird, wobei sich wahrscheinlich folgender Prozefs abspielt:



Das Menthol kann auf Grund seiner Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen vollständig entfernt werden. Die hinterbleibenden Lösungen erweisen sich nunmehr als stickstoffaktiv und zwar ist die das höher schmelzende Jodid

$$([\alpha]_D = -44{,}9^0)$$

enthaltende Lösung linksdrehend und die aus dem niedrig schmelzenden Jodid stammende Lösung

$$([\alpha]_D = -17{,}6^0)$$

rechtsdrehend, also in vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie. Dafs diese Drehungen wirklich auf Kosten des asymmetrischen Stickstoffes zu setzen sind, ergab sich daran zu erkennen, dafs die Lösungen nach kurzer Zeit inaktiv wurden, bekanntlich ein charakteristisches Kennzeichen der aktiven Ammoniumverbindungen. Leider gelang es nicht, die entstandenen Substanzen wegen ihrer unerquicklichen Eigenschaften in reinem Zustand zu erhalten. Es dürfte indessen kaum ein Zweifel sein, dafs hier aktive Betaïne (s. obige Formel) vorliegen.

Beim Methyl-isobutyl-benzyl-amin-jodessigsäure-l-menthylester waren ebenfalls Andeutungen von Stereoisomerie vorhanden. Das eine von den beiden Salzen war fest und wohlcharakterisiert

$$([\alpha]_D = -28{,}9^0),$$

das andere jedoch amorph und liefs sich nicht reinigen. Es war aber aktiv, enthielt Jod und Menthol.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, die aufgefundene Art von Isomerien tunlichst für das Problem der asymmetrischen Synthese in der Reihe des Stickstoffs nutzbar zu machen.

Experimenteller Teil.[1]

I. Aktivierungsversuche.

a) Das Methyl-allyl-benzyl-p-tolyl-ammoniumjodid.

Dasselbe wurde schon von E. Wedekind und F. Oberheide[2]) erhalten. Das Darstellungsverfahren der erforderlichen sekundären und tertiären Basen wurde durch Benutzung des Scholtzschen Alkylierungsverfahrens modifiziert, indem gleichzeitig mit dem Alkyljodid die berechnete Menge alkoholischen Kalis zugesetzt wurde.

Methyl-allyl-benzyl-p-tolyl-ammonium-d-bromkampfersulfonat.

10 g des Ammonsalzes wurden mit 11,03 g d-bromkampfersulfosaurem Silber innig verrieben und in einem Gemisch von Essigäther und Methylformiat zwei Stunden erwärmt; vom Jodsilber abfiltriert und umkristallisiert zeigte das Salz den Zersetzungspunkt 165°.

0,1718 g Sbst.: 0,0571 g AgBr.
0,1718 g Sbst.: 0,0740 g $BaSO_4$.
Gefunden:
14,14% Br und 5,92% S.
Berechnet für $C_{28}H_{36}O_4BrSN$:
14,24% Br und 5,64% S.

1) Die in nachstehendem mit dem Zeichen ⊙ versehenen Analysen wurden am hiesigen Laboratorium als Übungsanalysen ausgeführt.

2) E. Wedekind und F. Oberheide, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2712 (1904).

Die fraktionierte Kristallisation wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln so ausgeführt, dafs stets nur ein kleiner Teil auskristallisierte. Die Resultate der Spaltungsversuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Unter der Rubrik „Solvens" sind die Lösungsmittel angegeben, mit denen die Spaltung versucht wurde.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Solvens
1	0,3279	20 2 dcm R.	1,65	50,32	282,8	Gemisch von Methylacetat und Methylformiat
2	0,1546	20 2 dcm R.	0,75	48,51	227,6	
3	0,1679	25 2 dcm R.	0,64	47,66	267,8	in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt
4	0,2860	20 2 dcm R.	1,44	50,31	282,8	Methylal und Methylformiat
5	0,2241	20 2 dcm R.	1,08	48,19	270,8	Aceton

Da sich die Werte von $[M]_D$ um 275°, der Drehung des Bromkampfersulfosäureions, bewegen, war eine Spaltung nicht eingetreten. Die zur Kontrolle aus konzentriert-wäfsrigen Lösungen ausgefällten Jodide erwiesen sich gleichfalls als inaktiv.

b) Methyl-äthyl-phenacyl-phenyl-ammoniumbromid.

14,7 g Bromacetophenon wurden unter gelindem Erwärmen in 10 g Methyl-äthylanilin gelöst. Nach 24 Stunden war die Masse zu einem Kristallbrei erhärtet. Aus Alkohol umkristallisiert zeigten die schwach gelblichen Kristalle den Zersetzungspunkt 145,5°.

0,2006 g Subst.: 0,4499 g CO_2.
0,2006 g Subst.: 0,1112 g H_2O.
0,1355 g Subst.: 0,0762 g AgBr.

Gefunden:
61,17% C; 6,16% H; 24,1% Br.
Berechnet für $C_{17}H_{20}ONBr$:
61,08% C; 5,99% H; 23,95% Br.

Beim Versuch, das d-Bromkampfersulfonat in der üblichen Weise herzustellen, erwies sich dasselbe als ein amorpher Körper, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Deshalb wurde das d-Kampfersulfonat hergestellt.

10 g Methyl-äthyl-phenacyl-phenyl-ammoniumbromid wurden mit 10 g d-kampfersulfosaurem Silber verrieben und in einem Gemisch von Aceton und Essigester zwei Stunden gekocht. Nach dem Abfiltrieren vom Bromsilber und Einengen wurden weifse Kristalle erhalten, welche nach dem Umkristallisieren sich bei 176° zersetzten.

0,1437 g Subst.: 0,3507 g CO_2.
0,1437 g Subst.: 0,0929 g H_2O.
0,1873 g Subst.: 0,8774 g $BaSO_4$.

Gefunden:

66,56 % C; 7,23 % H; 6,43 % S.

Berechnet für $C_{27}H_{35}O_5NS$:

66,80 % C; 7,20 % H; 6,60 % S.

Es wurden Spaltungsversuche vorgenommen, deren Resultate in der nachstehenden Tabelle vereinigt wurden. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,1565	10 H_2O 1 dcm	0,17°	10,86°	52,7	Aceton und Essigester
2	0,3900	20 H_2O 1 dcm	0,20°	10,26°	49,47	do.
3	0,3621	10 H_2O 1 dcm	0,37°	10,22°	49,56	Aceton und Äther
4	0,2402	20 H_2O 2 dcm	0,25°	10,41°	50,48	do.

Da die Molekulardrehung für das d-Kampfersulfosäureion 51,7° beträgt, war eine Spaltung nicht eingetreten. Die zur Kontrolle dargestellten Jodide erwiesen sich ebenfalls als inaktiv.

c) Beobachtung der Racemisation aktiver Sticktoffverbindungen.

1. Qualitativ.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

Dieses Salz wurde nach der von E. Wedekind und E. Fröhlich angegebenen Methode[1]) dargestellt und gespalten. Die Racemisation wurde zunächst qualitativ untersucht. Das verwendete Jodid hatte die spezifische Drehung:

$$[\alpha]_D = +80{,}20^0.$$

Die zeitliche Abnahme der Drehung, bezogen auf den direkt abgelesenen Winkel α, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Die Beobachtungen wurden wiederum bei Zimmertemperatur vorgenommen.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid (0,67proz. Lösung im 2 dcm-Rohr)

Ablesungszeit	α	Bemerkungen
Anfangswert	2,15°	Im Dunkeln
Nach 1 Stunde	2,12°	
„ $3^1/_2$ Stunden	2,06°	
„ $5^1/_2$ „	1,9°	
„ 21 „	1,24°	
„ 2 Tagen	0,68°	Im diffusen Tageslicht
„ 4 „	0,28°	
„ 6 „	0°	

Der zweite Versuch wurde in Bromoformlösung vorgenommen. Es trat bei der Lösung sofort Gelbfärbung ein, welche, allmählich in Braunfärbung übergehend, die Beobachtung erschwerte.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid (1,302proz. Lösung im 1 dcm-Rohr)

Ablesungszeit	α	Bemerkungen.
Anfangswert	0,96°	Im Dunkeln
Nach $2^3/_4$ Stunden	0,80°	
„ 6 „	0,62°	
„ 17 „	0,44°	
„ 30 „	0°	

1) E. Wedekind u. E. Fröhlich, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3438 (1905).

Weitere Versuche, welche den Einfluſs des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit klarstellen sollten, z. B. mit Tetrachlorkohlenstoff, Chlorpikrin und Methylenjodid lieſsen sich nicht anstellen, da das Jodid unlöslich in diesen Lösungsmitteln ist.

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid.

Das Salz wurde nach E. Wedekind und E. Fröhlich[1]) dargestellt und qualitativ auf die Drehungsabnahme untersucht. Das angewandte l-Bromid zeigte eine spezifische Drehung von

$$[\alpha]_D = -114^0.$$

Die Abnahme der Drehung erhellt aus nachstehender Tabelle. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen.

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid (0,999proz. Lösung in Chloroform im 2 dcm-Rohr)

Ablesungszeit	α	Bemerkungen
Anfangswert	2,28°	Im Dunkeln
Nach 2 Stunden	2,28°	
„ 6 „	2,27°	
„ 14 „	2,24°	
„ 2 Tagen	1,52°	Im diffusen Tageslicht
„ 5 „	0,80°	
„ 7 „	0,70°	

Nach sieben Tagen hatte sich die Lösung so stark gefärbt, daſs zuverlässige Ablesungen nicht mehr gemacht werden konnten.

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid.

Dieses Salz wurde auf folgendem Wege dargestellt: Das Bromid wurde in Methylalkohol gelöst und mit feuchtem Silberoxyd die Base dargestellt. Nachdem diese mit rauchender Salzsäure neutralisiert und eingedampft war, erhielt man eine anfänglich amorphe Masse, welche durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsikkator

1) E. Wedekind und E. Fröhlich, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3443 (1905).

kristallinisch wurde. In Aceton und mit Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, wurden farblose Kristalle vom Zersetzungspunkt 174° bis 175° erhalten.

0,1243 g Subst.: 0,0654 g AgCl.

Gefunden:

13,02% Cl.

Berechnet für $C_{17}H_{22}NCl$:

13,26% Cl.

0,0925 g in 20 ccm Chloroform im 2 dcm-Rohr polarisiert, ergaben:

$$\alpha = -1{,}33^0$$

$$[\alpha]_D = -143{,}8^0$$

$$[M]_D = -410{,}6^0$$

Die Racemisationsgeschwindigkeit des Chlorids wurde ebenfalls bei Zimmertemperatur zunächst qualitativ untersucht. Die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle vereinigt.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid (0,4625proz. Chloroformlösung im 2 dcm-Rohr)

Ablesungszeit	α	Bemerkungen
Anfangswert	1,33°	Im Dunkeln
Nach 2 Stunden	1,31°	
„ 5½ „	1,27°	
„ 22 „	1,25°	
„ 28 „	1,23°	
„ 47 „	1,10°	
„ 56 „	1,06°	Im diffusen Tageslicht
„ 72 „	0,98°	

Die weitere Beobachtung wurde durch Braunfärbung unmöglich.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumfluorid.

Dieses Salz wurde durch Neutralisation einer frisch dargestellten Lösung der freien d-Ammoniumbase mit verdünnter Flufssäure bereitet. Die Lösung wurde in einer Platinschale eingedampft und

aus Alkoholäther umkristallisiert. Die Chloroformlösung des Chlorids wurde polarisiert; der Wert von α (1,20°), blieb auch noch nach elftägigem Stehen unverändert. Die Lösung blieb während dieser Zeit klar und färbte sich erst nach ca. drei Wochen gelblich.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumnitrat.

Das Salz wurde aus der alkoholischen Lösung von 5 g d-Jodid durch Fällen mit 2,8 g Silbernitrat in alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber wurde das alkoholische Filtrat sorgfältig mit Äther gefällt und das Nitrat aus Alkoholäther umkristallisiert. Die farblosen Kristalle zersetzten sich bei 170°.

0,1420 g Subst.: 12 ccm N (20°, 736 mm).

Gefunden:

N 9,53%.

Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_3$:

N 9,27%.

Polarisation: 0,7001 g in 25 ccm Chloroform zeigten eine Ablenkung

$$\alpha = + 2{,}28°$$

$$\text{wonach } [\alpha]_D = +114{,}0°$$

$$[M]_D = +356{,}8°$$

Die Drehung erwies sich auch nach mehrtägigem Stehen im Tageslicht als konstant.

2. Quantitative Beobachtung der Racemisationsgeschwindigkeit.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die von E. Wedekind[1]) beschriebene. Um alle racemisierbaren Salze der Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbase unter den gleichen Bedingungen zu prüfen, mufste eine geeignete Temperatur gewählt werden. Einerseits durfte sich das Jodid nicht so schnell racemisieren, dafs die Beobachtungen ungenau wurden und andererseits mufste sich das Chlorid für eine 14stündige Beobachtungsdauer schnell genug racemisieren. Aus einigen Vorversuchen ergab sich diese Temperatur zu 35°. In allen Versuchsreihen wurde die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion nach der Formel

1) E. Wedekind, Zeitschrift für Elektrochemie 1906, 330.

$$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$$

berechnet, wobei α_0 der Winkel der Anfangsdrehung, α_x der Winkel bei der jeweiligen Zeit t ist.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

0,2040 g des fein zerriebenen Jodids wurden in 30 ccm Chloroform gelöst. Die Lösung wird in das auf 35° erwärmte Polarisationsrohr gegeben und polarisiert. Der Mittelwert von drei Ablesungen betrug:

$$\alpha = + 1{,}25^0$$

$$[\alpha]_D^{35} = +91{,}91^0$$

Infolge der schnellen Racemisation mufsten die Ablesungen alle 12—15 Minuten gemacht werden.

Min.	α	$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$
0	1,25°	
14	1,03°	0,00600
27	0,86°	0,00601
41	0,70°	0,00614
57	0,53°	0,00653
72	0,46°	0,00687
87	0,28°	0,00747

Die Schlufsbeobachtungen erwiesen sich als zu ungenau.

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid.

0,1799 g fein zerriebenes Bromid wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und polarisiert.

$$\alpha = + 1{,}44^0.$$

Hieraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D^{35} = +120{,}0^0.$$

Es wurden alle 60—70 Minuten Ablesungen gemacht.

Min.	α	$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$
0	1,44°	
70	1,16°	0,00134
135	0,98°	0,00124
220	0,77°	0,00123
355	0,51°	0,00127
455	0,35°	0,00134
545	0,25°	0,00141

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid.

0,1801 g des fein zerriebenen Chlorids wurden in 20 ccm Chloroform gelöst; in dem auf 35° erwärmten Rohr war

$$\alpha = + 2{,}40^\circ$$
$$[\alpha]_D^{35} = +133{,}3^\circ$$

Es wurden ca. alle zwei Stunden Ablesungen gemacht.

Min.	α	$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$
0	2,40°	
122	2,20°	0,0002688
240	2,00°	0,0002828
390	1,90°	0,0002603
495	1,75°	0,0002772
620	1,65°	0,0002624

3. Molekulargewichtsbestimmung.

Die Bestimmungen wurden in Bromoformlösung ausgeführt; nachdem Walden[1]) die Gefrierpunktserniedrigung des Bromoforms

1) Laut Privatmitteilung an E. Wedekind.

zu 151 bestimmt hat. Das Bromoform wurde durch Vakuumdestillation im Dunkeln und durch Ausfrieren gereinigt. Es wurde ein Beckmannscher Apparat mit mechanischem Rührwerk verwendet. Trotzdem im Dunkeln und unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluſs gearbeitet wurde, erwies sich der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels bei längerem Stehen, wie dies für die Versuche nötig ist, als inkonstant. Es ging z. B. der Gefrierpunkt innerhalb drei Tagen von 1,695° auf 1,630° zurück.

Trotzdem kann kein Zweifel sein, daſs das Molekulargewicht gröſser war als das berechnete. Infolgedessen muſsten diese Versuche aufgegeben werden, umsomehr als das farblose Jodid sich in dem ebenfalls ungefärbten Bromoform stets unter Gelbfärbung auflöste, die dann allmählich in Braunfärbung überging. Die Vermutung, daſs es sich um freies Brom handelte, war nicht gerechtfertigt; denn die Lösung lieſs sich durch Durchleiten eines Luftstromes nicht entfärben, wie dies bei einer Vergleichslösung der Fall war. Zu Anfang ist das Molekulargewicht zu groſs, wie auch Barger[1]) mittels mikroskopischer Molekulargewichtsbestimmungsmethode fand.

d) Spaltung cyclischer Ammonsalze.

Methyl-allyl-tetrahydrochinolinium-d-bromkampfersulfonat (Kairolinallylbromkampfersulfonat).

Das Kairolinallyljodid wurde nach E. Wedekind[2]) dargestellt. Da sich jedoch das Zusammengeben gröſserer Mengen reinen Kairolins mit Allyljodid unter starker Wärmetönung abspielt, so daſs ein Teil verharzt, wurde dem Reaktionsgemisch das gleiche Volumen von gleichen Teilen Äther und Aceton zugesetzt.

20 g Kairolinallyljodid wurden mit 26,5 g d-bromkampfersulfosaurem Silber innig verrieben und in einem Gemisch von Essigester und Aceton zwei Stunden erhitzt. Nachdem vom Jodsilber abfiltriert und eingeengt war, wurden farblose prismatische Kristalle erhalten, welche umkristallisiert den Zersetzungspunkt 155° zeigten.

1. 0,2125 g Subst.: 0,4329 g CO_2.
   0,2125 g Subst.: 0,1270 g H_2O.
2. 0,1994 g Subst.: 0,4073 g CO_2.
   0,1994 g Subst.: 0,1174 g H_2O.
1. 0,2483 g Subst.: 0,1203 g $BaSO_4$.
2. 0,2614 g Subst.: 0,1265 g $BaSO_4$.

1) Barger, Journal Chem. Soc. 85, 230 (1904).
2) E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 183 (1902).

Gefunden:

1. 55,69 % C und 6,64 % H.
2. 55,71 % C und 6,54 % H.
1. 6,64 % S.
2. 6,65 % S.

Berechnet für $C_{23}H_{32}O_4BrSN$:

55,41 % C; 6,41 % H; 6,43 % S.

Es wurden Spaltungsversuche vorgenommen, deren Ergebnisse in der untenstehenden Tabelle vereinigt sind.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,4676	25 2 dcm	2,07°	55,34°	275,6°	Essigester und Aceton
2	0,1957	20 2 dcm	1,05°	53,65°	267,2°	
3	0,2357	20 2 dcm	1,34°	56,85°	283,1°	Chloroform und Äther
4	0,2531	10 1 dcm	1,35°	53,34°	263,6°	Methylal und Methylformiat
5	0,1044	10 1 dcm	0,55°	52,68°	262,8°	Wasser[1])
6	0,2341	20 1 dcm	1,30°	55,53°	276,5°	Methylacetat u. Methylformiat

Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden beim Umkristallisieren zwei Produkte gewonnen, ein schwerer lösliches vom Zersetzungspunkt 160° und ein leichter lösliches vom Zersetzungspunkt 141°.

Polarisation:

1. Leichter lösliche Substanz:

0,2406 g Subst. in 20 ccm H_2O im 2 dcm-Rohr:

$$\alpha = + 1,84°$$

$$[\alpha]_D = + 76,48°$$

$$[M]_D = +380,7°$$

1) Da das Bromkampfersulfonat in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde die wäfsrige Lösung im Vakuumexsikkator zum Teil eingetrocknet und von dem zuerst fest gewordenen Teil eine getrocknete Probe polarisiert.

2. Schwerer lösliche Substanz:

0,1414 g Subst. in 20 ccm H_2O im 2 dcm-Rohr:

$$\alpha = + 0{,}67^0$$
$$[\alpha]_D = + 39{,}09^0$$
$$[M]_D = + 194{,}7^0$$

Diese Werte liefsen auf eine Spaltung schliefsen. Zur Kontrolle wurde das Jodid aus der wäfsrigen Lösung des schwerer löslichen d-Bromkampfersulfonats mit konzentrierter Jodkaliumlösung hergestellt. Dasselbe wurde in Methylalkohol gelöst und polarisiert.

Polarisation:

0,1653 g Subst. in 20 ccm Methylalkohol im 2 dcm-Rohr:

$$\alpha = - 0{,}34^0$$
$$[\alpha]_D = - 20{,}57^0$$
$$[M]_D = - 64{,}98^0.$$

Es wurde die Autoracemisation verfolgt; jedoch erwies sich das Salz schon bei der ersten Prüfung nach $1\frac{1}{2}$ Stunden als inaktiv.

Um die Bedingungen für die Spaltung des Kairolin-allyl-d-bromkampfersulfonats in seine optischen Antipoden festzustellen, wurde nochmals eine gröfsere Menge Bromkampfersulfonat dargestellt und zunächst die Bedingungen imitiert, die in den Mutterlaugen vorgelegen haben mufsten. Es wurden deshalb Fraktionierversuche aus einem Gemisch aller bei der vorhergehenden Spaltung verwandten Lösungsmittel gemacht. (Siehe nachfolgende Tabelle Nr. 1. und Nr. 2.) Da die Mutterlaugen längere Zeit gestanden hatten, wurde der dritte Polarisationsversuch mit dem Salz gemacht, welches sich durch dreiwöchentliches Stehen einer gesättigten Lösung des d-Bromkampfersulfonats ausgeschieden hatte. Ferner wurde ein Fraktionierversuch durch ganz besonders langsames Verdunsten des Lösungsgemisches im Vakuumexsikkator gemacht. (Siehe Tabelle Nr. 4.) Aufserdem wurden die Lösungsmittel einzeln versucht, wie dies aus der untenstehenden Tabelle erhellt.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,3164	20 2 dcm	1,68°	53,2°	265°	Gemisch aller Lösungsmittel
2	0,2579	20 2 dcm	1,42°	55,06°	274,2°	
3	0,2753	20 2 dcm	1,48°	53,88°	268,3°	Stehenlassen in gesätt. Lösung
4	0,2438	10 1 dcm	1,32°	53,7°	267,4°	Verdunsten im Vakuum
5	0,4701	20 2 dcm	2,58°	54,88°	273,3°	Fällen m. Äther in der Kälte
6	0,2195	20 2 dcm	1,18°	53,76°	267,7°	Wasser
7	0,2651	10 1 dcm	1,46°	55,07°	274,3°	Methylal und Methylalkohol

Wie aus dem Werte von $[M]_D$ hervorgeht und wie die ausgefällten Jodide bewiesen, war die Spaltung nicht nochmals gelungen. Es wurden wieder die vereinigten Mutterlaugen mit Äther gefällt. Beim Umkristallisieren wurden ebenfalls zwei Fraktionen erhalten.

Polarisation:

1. Schwerer lösliche Substanz:

0,1149 g Subst. in 20 ccm H_2O im 2 dcm-Rohr:

$$\alpha = + 1{,}00°$$
$$[\alpha]_D = + 87{,}0°$$
$$[M]_D = +434{,}4°$$

Der leichter lösliche Teil war merkwürdigerweise inaktiv. Die Menge des schwerer löslichen Teils reichte nicht zur Darstellung des Jodids; das aus dem leichter löslichen Teil dargestellte Jodid (Zersetzungspunkt 143°) erwies sich nach dem Umkristallisieren als inaktiv.

Methyl-benzyl-tetrahydrochinoliniumbromid (Kairolinbenzylbromid).

20 g Kairolin wurden mit 23,3 g Benzylbromid durchgeschüttelt. Nach zwei Tagen hatte sich ein fester Kristallkuchen gebildet, welcher aus Alkohol umkristallisiert schwach grau gefärbte Kristalle bildet. Da

sich der Körper beim Umkristallisieren stets teilweise zersetzt, liefs er sich nicht analysenrein erhalten, sondern wurde als Bromkampfersulfonat analysiert.

Methyl-benzyl-tetrahydro-chinolinium-d-brom-kampfersulfonat.

Aus 20 g Kairolinbenzylbromid wurde mit 26,3 g d-bromkampfersulfosaurem Silber in der üblichen Weise das Bromkampfersulfonat dargestellt. Aus Alkohol mehrfach umkristallisiert, stellte es farblose dicke Nadeln vom Zersetzungspunkt 180° dar.

1. 0,1515 g Subst.: 0,3282 g CO_2.
   0,1515 g Subst.: 0,0855 g H_2O.
2. 0,1289 g Subst.: 0,2794 g CO_2.
   0,1289 g Subst.: 0,0713 g H_2O.
1. 0,1737 g Subst.: 0,0603 g AgBr.
   0,1737 g Subst.: 0,0754 g $BaSO_4$.
2. 0,1925 g Subst.: 0,0669 g AgBr.
   0,1925 g Subst.: 0,0801 g $BaSO_4$.

Gefunden:

1. 59,08 % C und 6,31 % H.
2. 59,11 % C und 6,19 % H.
1. 14,78 % Br und 5,97 % S.
2. 14,81 % Br und 5,71 % S.

Berechnet für $C_{27}H_{34}O_4BrSN$:

59,09 % C; 6,24 % H; 14,58 % Br; 5,84 % S.

Es wurden wieder Spaltungsversuche angestellt, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,2485	20 H_2O 2 dcm	1,19	47,89	262,4	Methylacetat und Methylformiat
2	0,3960	20 H_2O 2 dcm	1,93	48,74	267,1	do.
3	0,1530	10 H_2O 1 dcm	0,75	49,02	268,6	Alkohol
4	0,2374	20 H_2O 2 dcm	1,19	50,13	274,7	Wasser
5	0,3127	20 H_2O 2 dcm	1,56	49,89	273,4	aus den Mutterlaugen

Wie der Wert von $[M]_D$ und, wie die zur Kontrolle ausgefällten Jodide zeigten, gelang die Spaltung nicht. Auch teilte sich das aus den Mutterlaugen gefällte Bromkampfersulfonat nicht in zwei Fraktionen, wie dies beim Allylsalz der Fall war.

II. Isomerie bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

a) Trimethylendi-äthylanilin.

70 g Trimethylenbromid (1 Mol.) wurden mit 168 g Äthylanilin (4 Mol.) ca. 20 Stunden auf 100° erhitzt. Die erhaltene feste Masse wird mit Kali zerlegt und mit Chloroform ausgeschüttelt; das darin enthaltene Basengemisch wird nach dem Abtreiben des Extraktionsmittels unter vermindertem Druck destilliert, wobei zunächst die Hälfte des angewandten Äthylanilins wiedergewonnen wird. Die ditertiäre Base geht unter 20 mm Druck bei 240—242° über und bildet ein dickflüssiges, hellgelbes, nicht kristallisierbares Öl. Die Ausbeute beträgt ca. 64 g. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,0861 g Subst.: 0,2561 g CO_2.
0,0861 g Subst.: 0,0732 g H_2O.
Gefunden:
81,12% C und 9,51% H.
Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2$:
80,85% C und 9,22% H.

Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodide).

Trimethylendi-äthylanilin wird entweder durch Dimethylsulfat und konzentrierte Jodkaliumlösung oder durch direkte Einwirkung von Jodmethyl in das diquartäre Ammonsalz verwandelt. Letztere Arbeitsweise scheint eine gröfsere Menge des niedrig schmelzenden Jodids zu liefern.

Nach der ersten Methode wurden 10 g Trimethylendi-äthylanilin mit 11 g Dimethylsulfat zwei Stunden erwärmt, das überschüssige Methylsulfat durch Kochen mit Wasser zerstört und durch konzentrierte Jodkaliumlösung das Jodid dargestellt.

Die zweite Darstellungsweise bestand darin, dafs 24 g Base mit 40 g (2 Mol. + 10 g) Methyljodid versetzt wurden; nachdem

die Masse nach 12stündigem Stehen fest geworden war, wurde noch vier Stunden am Rückflufskühler erwärmt.

In beiden Fällen wird das erhaltene Rohprodukt aus siedendem Alkohol umkristallisiert; der von selbst ausfallende Anteil schmilzt unter Zersetzung gegen 200°, während das aus den alkoholischen Mutterlaugen mit Äther zur Abscheidung kommende Salz den Zersetzungspunkt 153° zeigt. Der schwerlösliche Teil wurde mit Aceton ausgekocht und mehrere Male aus siedendem Alkohol umkristallisiert, bis der konstante Zersetzungspunkt 222° erreicht war.

Es zeigte sich bald, dafs das niedrig schmelzende Jodid noch nicht rein war; ein Präparat von konstantem Schmelzpunkt konnte dadurch gewonnen werden, dafs die vereinigten Fraktionen des leichter löslichen Salzes mit einer hoch konzentrierten, kalten Sodalösung verrieben wurden; nach dem Filtrieren und Trocknen wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert: es ergaben sich zwei Fraktionen, von denen die eine farblose, kristallinische den konstanten Zersetzungspunkt 177° zeigte, während die andere sich durch ihren unscharfen Zersetzungspunkt (gegen 120°) als ein Gemenge erwies.[1])

Die erste Fraktion hatte dieselbe Zusammensetzung wie das Jodid vom Zersetzungspunkt 222°; die Analysen beiden Salze ergaben folgende Zahlen.

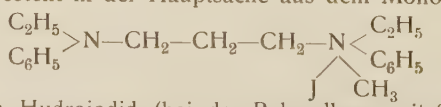
Jodid vom Zersetzungspunkt 222°.

0,1560 g Subst.: 0,2547 g CO_2.
0,1560 g Subst.: 0,0819 g H_2O.
Gefunden:
44,53% C und 5,65% H.
Berechnet für $C_{21}H_{32}N_2J_2$:
44,53% C und 5,87% H.

Jodid vom Zersetzungspunkt 177°:

0,1185 g Subst.: 0,1931 g CO_2.
0,1185 g Subst.: 0,0621 g H_2O.
0,1360 g Subst.: 0,1125 g AgJ.

1) Dasselbe besteht in der Hauptsache aus dem Monojodmethylat



entstanden aus dem Hydrojodid (bei der Behandlung mit Soda).
0,2861 g Subst.: 0,1765 g AgJ.
Gef.: 32,87% J; Berechnet für $C_{10}H_{29}N_2J$: 29,94% J.

Gefunden:
44,46 % C; 5,86 % H; 44,69 % J.
Berechnet für $C_{21}H_{32}N_2J_2$:
44,53 % C; 5,65 % H; 44,88 % J.

Molekulargewichtsbestimmungen.
(Nach der kryoskopischen Methode in Phenollösung.)

Jodid vom Zersetzungspunkt 220°.

0,1924 g Subst. in 24,7 g Phenol:
Depression von 0,1°.
0,4652 g Subst. in 24,7 g Phenol:
Depression von 0,27°.
Mol.-Gew. Berech. 566.
Gef. 584, 523.
(Mittel 554).

Jodid vom Zersetzungspunkt 177°.

0,3410 g Subst. in 25,7 g Phenol:
Depression von 0,18°.
0,5380 g Subst. in 25,7 g Phenol:
Depression von 0,33°.
Mol.-Gew. Berech. 556.
Gef. 552,9, 554,4.
(Mittel: 553,6).

NB. Die Abweichungen vom theoretischen Wert erklären sich durch teilweise Zersetzung der Jodide in Phenollösung; das durch Fällen mit Äther wiedergewonnene Salz zeigt eine erhebliche Schmelzpunktsdifferenz (roh 148—152°, umkristallisiert 166°).

Herr Dr. A. Fock-Charlottenburg hatte die Freundlichkeit, das Jodid vom Zersetzungspunkt 222° zu untersuchen; das Jodid 177° wurde nicht in meßbaren Kristallen erhalten.

Jodid vom Zersetzungspunkt 222°. Kristallsystem: monoklin.
Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, c = {001} und
r = {$\bar{1}$10}.

Die farblosen Kristalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und 1,5 mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht b {010} regelmäßig vor. Die Endflächen konnten bei

der geringen Gröfse und Unvollkommenheit der Kristalle nicht gemessen werden.

Beobachtet: $m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 70^0\ 28'$.
Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrie b {110}, 7^0 gegen die Vertikalachse im spitzen Winkel geneigt.

Trimethylendimethylanilin.

100 g (4 Mol.) Methylanilin und 47,2 Trimethylenbromid (1 Mol.) wurden auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat bald Eigenerwärmung ein; das eingetauchte Thermometer zeigte 125^0, so dafs gekühlt werden mufste. Nachdem die Eigenreaktion vorüber war, wurde noch fünf Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die zähflüssige Masse wurde alkalisch gemacht und die Base der wäfsrigen Lösung durch Chloroform entzogen. Nach dem Trocknen der Lösung und dem Verdampfen des Chloroforms wurde im Vakuum fraktioniert.

Zunächst geht die Hälfte des Methylanilins über und sodann konstant bei $228—229^0$ und 15 mm Druck die ditertiäre Base,[1]) welche beim Erkalten fest wurde. Ausbeute 41 g.

Die Base lieferte beim Umkristallisieren aus Ligroin zollange, schöne, weifse Nadeln vom Zersetzungspunkt 50^0.

⊙ 0,1780 g Subst.: 0,5260 g CO_2.
0,1780 g Subst.: 0,1379 g H_2O.
Gefunden:
80,30 % C und 8,58 % H.
Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$:
80,32 % C und 8,67 % H.

Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammonium-jodide). [2. Weg.]

13 g (1 Mol.) Base wurden mit 10 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.) Äthylsulfat auf dem Wasserbad während fünf Stunden gelinde erwärmt, das überschüssige Methylsulfat durch Kochen mit Wasser zerstört und das Jodid durch Jodkalilösung ausgefällt. Durch die vorher angegebene Weise wurden die beiden Jodide vom Zersetzungspunkt 222^0 und 177^0 getrennt. Sie wurden durch Zersetzungspunkt,

1) Siehe auch Fröhlich, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 764 (1906). Derselbe fand den Siedep. $270—272^0$ bei 70 mm Druck.

Analysen und kristallographischen Habitus mit den auf anderem Wege gefundenen Jodiden identifiziert. Analyse des Jodids 222°.

0,1367 g Subst.: 0,1141 g AgJ.

Gefunden:

45,08 % J.

Berechnet für $C_{21}H_{32}N_2J_2$:

44,88 % J.

Analyse des Jodids 177°.

0,1503 g Subst.: 0,1255 g AgJ.

Gefunden:

45,12 % J.

Berechnet für $C_{21}H_{32}N_2J_2$:

44,88 % J.

Trimethylendi-(dimethyl-phenyl-ammoniumjodid).

5 g Trimethylendimethylanilin wurden in 9 g Methyljodid gelöst. Nach zwölf Stunden war die Masse erstarrt. Aus Alkohol mehrfach umkristallisiert, wurden Nadeln erhalten, welche dem Jodid 222° ähnlich waren und sich bei 216° zersetzten.

0,1160 g Subst.: 0,1017 g AgJ.

Gefunden:

47,34 %.

Berechnet für $C_{19}H_{28}N_2J_2$:

47,21 % J.

Umlagerungsversuche.

Umlagerungsversuche mit dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° wurden in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen; bei mehrstündigem Kochen einer amylalkoholischen Lösung tritt fast völlige Zersetzung ein; beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure war — abgesehen von einer teilweisen Zersetzung — keine Veränderung zu bemerken. Dagegen wurde nach mehrtägigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Jodids durch Ausfällen mit Äther ein Salz gewonnen, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkoholäther den Zersetzungspunkt 190—191° zeigte.

Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammonium-chloroplatinate).

Chloroplatinate aus den beiden Jodiden wurden dargestellt durch Schütteln der wäßrigen Lösungen der Salze mit Silber-

oxyd, Neutralisieren der erhaltenen Ammoniumbasen mit Salzsäure und Zufügen von Platinchlorid im Überschufs. Die entstandenen amorphen Niederschläge wurden in siedender 20prozentiger Salzsäure gelöst und zur Kristallisation gebracht. Das Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° bildet glänzende, wohlausgebildete Kristalle von rhomboëdrischem Habitus und lieferte bei der Platinbestimmung folgendes Resultat:

0,3229 g Subst.: 0,0882 g Pt.

Gefunden:

27,31 % Pt.

Berechnet für $C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$:

27,20 % Pt.

Das Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° bildet längliche zugespitzte Prismen, welche etwas heller aussehen als die Kristalle des isomeren Chlorplatinats.

0,1733 g Subst.: 0,0470 g Pt.

Gefunden:

27,12 % Pt.

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2PtCl_6$:

27,20 % Pt.

Herr Dr. A. Fock-Charlottenburg hatte die Freundlichkeit, auch die Kristalle der beiden Chloroplatinate zu untersuchen.

Wie aus den nachstehenden Daten zu ersehen ist, gehören beide Salze dem monoklinen Kristallsystem an.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222°.

Kristallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\},\ 0 = \{\bar{1}11\} \text{ und } m = \{110\}.$$

Die Kristalle sind tafelförmig nach c $\{001\}$ und bis 1 mm lang bzw. breit und 0,2 mm dick. Von den angegebenen Formen wurde m $\{110\}$ nur mit einer Fläche an einem einzigen Individuum in unvollkommener Ausbildung beobachtet und dementsprechend — bei der Unsicherheit des Messungsresultats — von einer Berechnung des Achsenverhältnisses abgesehen.

Beobachtet:

$$0:0 = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 70^\circ\ 25'$$
$$0:c = (\bar{1}11):(001) = 49^\circ\ 14'$$
$$m:c = (110):(001) = 77\tfrac{1}{2} \text{ ca.}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achsensymmetrieebene. Durch c {001} tritt eine Achse aus, und zwar scheinbar ca. 10° gegen die Normale geneigt im stumpfen Winkel β.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177°.

Kristallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\},\ m = \{110\}.$$

Die Kristalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und 0,2 mm dick. Von den beiden Formen der Prismenzone herrscht teils b {010}, teils eine Fläche von m {110} vor; meſsbare Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. So weit bei der trüben und unvollkommenen Beschaffenheit eine optische Untersuchung möglich, scheinen die Individuen regelmäſsig Zwillinge darzustellen.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 81° 54'.$$

Spaltbarkeit wahrscheinlich nach b {010}. Durch die Flächen des Prismas tritt eine Achse scheinbar ca. 30—40° gegen die Normale geneigt aus. Nähere Bestimmung der Neigung und Auslöschungsrichtung bei der Unsicherheit der Auflagerung nicht zu erreichen.

Beide Chloroplatinate zersetzen sich annähernd bei derselben Temperatur (222°), nachdem bei 216° Schwarzfärbung eingetreten ist. Wie schon oben erwähnt, erhält man durch tagelanges Kochen einer salzsauren Lösung des zweiten Chloroplatinats ein Gemenge, in welchem sich tafelförmige Kristalle finden, deren Habitus an die Kristalle des Chloroplatinats aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° erinnert.

Weitere Salze des Trimethylendimethylanilin.

Die Pikrate wurden dargestellt durch Neutralisieren der freien Ammoniumbasen mit wäſsriger Pikrinsäurelösung, wobei zunächst schmierige Niederschläge entstehen, die beim Stehen unter Eiskühlung fest und kristallinisch werden. Das Pikrat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° bildet lange durchsichtige Prismen (Schmp. 163—165°), während das Pikrat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° aus undeutlichen Kristallen besteht (Schmp. 128—130°).

Beide Pikrate sind durch relative Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet.

Die Chloraurate der beiden isomeren Basen kristallisieren weniger gut; die Zersetzungspunkte derselben sind verschieden.

Chloride und Nitrate zeigen keine Kristallisationsfähigkeit.

Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammonium-d-bromkampfersulfonat) (aus dem Jodid vom Zersetzungsp. 222°).

Ein Gemenge von 24,7 g Jodid (1 Mol.) und 35,6 g d-bromkampfersulfosaurem Silber (2 Mol.) wurde mit Alkohol übergossen und ca. 1½ Stunden gekocht; hierauf wurde vom Jodsilber abfiltriert und die eingeengte alkoholische Mutterlauge nach und nach mit Äther gefällt. Die erhaltenen farblosen, kristallinischen Niederschläge zeigten nach dem Trocknen den Zersetzungspunkt 163°.

0,1327 g Subst.: 0,2553 g CO_2.

0,1327 g Subst.: 0,0789 g H_2O.

0,1949 g Subst.: 0,0972 g $BaSO_4$.

Gefunden:

52,48% C; 6,65% H; 6,85% S.

Berechnet für $C_{41}H_{60}Br_2N_2S_2O_8$:

52,79% C; 6,44% H; 6,87% S.

Die Ergebnisse der Polarisation sind in folgender Tabelle niedergelegt.

Nr.	Substanz in g	ccm Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,2849	20 2 dcm R.	+ 1,72°	+ 60,37°	+ 562,7°	Aceton und Alkohol
2	0,1346	10 1 dcm R.	+ 0,72°	+ 53,47°	+ 498,5°	
3	0,2385	20 2 dcm R.	+ 1,52°	+ 63,73°	+ 594°	Methylacetat und Methylformiat
4	0,4251	20 2 dcm R.	+ 2,49°	+ 58,58°	+ 543,4°	
5	0,2307	25 1 dcm R.	+ 0,51°	+ 55,27°	+ 540,8°	
6	0,3076	20 2 dcm R.	+ 1,71°	+ 53°	+ 494°	
7	0,2212	20 2 dcm R.	+ 1,05°	+ 47,47°	+ 442,4°	

Die molekularen Drehwerte zeigen nur einen geringen Gang; die Werte von 4 und 5 entsprechen ungefähr den Molekularrotationen von zwei Bromkampfersulfosäureionen ($2 \times 270 = 540$); auch der Mittelwert (522) liegt der theoretischen Zahl so nahe, dafs eine Spaltung nicht eingetreten zu sein scheint. Tatsächlich erwiesen sich die durch Fällen mit Jodkalium regenerierten Ammonjodide bei der polarimetrischen Prüfung als inaktiv.

Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammonium-d-kampfersulfonat) aus dem Jodid vom Zersetzungsp. 222°.

Das Salz wurde durch Umsetzung von 32 g Jodid mit 38 g d-kampfersulfosaurem Silber in alkoholischer Lösung dargestellt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden 42 g Ammoniumkampfersulfonat erhalten.

0,105 g Subst.: 0,2442 g CO_2.
0,105 g Subst.: 0,0765 g H_2O.
0,1642 g Subst.: 0,0945 g $BaSO_4$.
0,2722 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 724 mm).

Gefunden:
63,43% C; 8,15% H; 7,9% S; 4% N.

Berechnet für $C_{41}H_{62}N_2S_2O_8$:
63,57% C; 8,01% H; 8,27% S; 3,78% N.

Das Kampfersulfonat schmilzt unscharf zwischen 118—120°.

Die Resultate der Polarisation zeigt nachfolgende Tabelle:

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,1422	20 2 dcm R.	+ 0,19°	+ 13,36°	+ 103,4°	Essigester und wenig Aceton
2	0,5601	20 2 dcm R.	+ 0,69°	+ 12,32°	+ 95,33°	
3	0,3302	20 2 dcm R.	+ 0,52°	+ 12,7°	+ 98,5°	
4	0,2804	20 2 dcm R.	+ 0,37°	+ 13,2°	+ 102,1°	Aceton
5	0,1917	20 2 dcm R.	+ 0,25°	+ 13,18°	+ 101,9°	

Polarisation 1 hat genau den theoretischen Drehwert für zwei Kampfersulfosäureionen (2.51,7); eine Spaltung ist also nicht eingetreten.

Das Di-bromkampfersulfonat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° ist amorph und konnte bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden; das Salz bildet spröde, hygroskopische Häute und lieferte bei der Polarisation folgende Zahlen.

0,6332 g Subst.: $\alpha = +\ 3{,}31^0$, wonach

$[\alpha]_D = +\ 52{,}27^0$

$[M]_D = +487{,}2^0$

(20 ccm Wasser; 2 dcm-Rohr).

Trimethylendi-(methyl-äthyl-phenyl-ammonium-d-kampfersulfonat) aus dem Jodid vom Zersetzungsp. 177°.

Das Salz ist kristallinisch und wohlcharakterisiert; es wurde aus 8,4 g niedrig schmelzendem Jodid durch Umsetzung mit 10,1 g d-kampfersulfosaurem Silber in heifser methylalkoholischer Lösung dargestellt. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator zurückbleibende Salz ist zunächst sirupös, wird aber nach einiger Zeit fest und kristallinisch; es wurde aus einem Gemisch von Essigester und Aceton umkristallisiert.

Die Polarisation ergab folgende Werte:

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0,1486	10 1 dcm R.	$+0{,}20^0$	$+13{,}46^0$	$+104{,}2^0$	Essigester und Aceton
2	0,3223	10 1 dcm R.	$+0{,}42^0$	$+13^0$	$+101^0$	
3	0,3357	20 2 dcm R.	$+0{,}43^0$	$+12{,}8^0$	$+99{,}14^0$	
4	0,1335	20 2 dcm R.	$+0{,}18^0$	$+13{,}48^0$	$+104{,}4^0$	Aceton
5	0,1544	20 2 dcm R.	$+0{,}21^0$	$+13{,}6^0$	$+105{,}3^0$	
6	0,1544	20 2 dcm R.	$+0{,}20^0$	$+13{,}0^0$	$+101{,}0^0$	Chloroform und Äther

Eine Spaltung war also nicht eingetreten ($[M]_D$ für zwei Kampfersulfosäureionen = $103{,}4^0$).

Analyse:
0,1518 g Subst.: 0,3545 g CO_2.
0,1518 g Subst.: 0,1131 g H_2O.
0,2765 g Subst.: 0,1635 g $BaSO_4$.
Gefunden:
63,69 % C; 8,31 % H; 8,05 % S.
Berechnet für $C_{41}H_{62}N_2S_2O_8$:
63,57 % C; 8,01 % H; 8,27 % S.

Der Schmelzpunkt des Dikampfersulfonats aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° liegt bei 116—118°, fällt also ungefähr mit demjenigen des isomeren Salzes (aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222°) zusammen. Auch sonst ist die Ähnlichkeit der beiden Salze in bezug auf Kristallhabitus,[1]) Löslichkeit usw., so auffallend, dafs man an Identität glauben könnte. Die tatsächliche Verschiedenheit zeigt sich aber in dem Verhalten der salzsauren Lösung gegen Platinchlorwasserstoffsäure; hierbei fallen die beiden verschiedenen oben beschriebenen Chloroplatinate aus.

Die wesentlichen Eigenschaften[2]) der bisher isolierten Vertreter der beiden Salzreihen haben wir in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Die beiden Reihen sind vorläufig als Meso- und Parareihe unterschieden.)

Trimethylen-di-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumbasen).

Salze	Meso	Para
Jodide	Zersp. 222°; durchsichtige Prismen	Zersp. 177°; trübe prismatische Agglomerate
Chloroplatinate	Zersp. gegen 222°; monokline Tafeln	Zersp. gegen 222°; monokline Prismen
Chloroaurate	Zersp. gegen 207—208°	Zersp. gegen 196—198°
Pikrate	Schmp. 128—130°; undeutliche Kriställchen	Schmp. 163—165°, durchsichtige Prismen
d-Kamphersulfonate . .	Schmp. 118—120°; kleine prismatische Nadeln	Schmp. 116—118°; kleine prismatische Nadeln
d-Bromkampfersulfonate .	Schmp. 163°; kristallinisch	amorph

1) Herr Dr. Fock konnte diese Kristalle ihrer schlechten Ausbildung wegen nicht messen.

2) Die Salze schmelzen durchweg unter Zersetzung und die Schmelzpunkte schwanken daher mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

b) Äthylen-diäthyl-anilin.

102 g Äthylanilin wurden mit 40 g Äthylenbromid acht Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die erstarrte Masse wurde alkalisch gemacht und die Base mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Chloroforms wurde sie im Vakuum fraktioniert; zuerst ging Äthylanilin über und dann zwischen 235 bis 236° bei 27 mm Druck die Base,[1]) welche beim Erkalten erstarrte. Ausbeute 41 g.

Die Substanz wurde aus Äther umkristallisiert, wodurch wasserklare, würfelförmige Kristalle erhalten wurden, die bei 74° schmolzen.

0,1163 g Subst.: 0,3449 g CO_2.

0,1163 g Subst.: 0,0959 g H_2O.

Gefunden:

80,89% C und 9,22% N.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2$:

80,60% C und 8,96% N.

Es wurde versucht, ein Molekül der Base mit einem Molekül Benzylbromid reagieren zu lassen. Trotz dreitägigem Erhitzen trat jedoch keine Reaktion ein.

Mit 2 Mol. Äthylsulfat wurde nach dem Fällen mit Jodkalium das Dijodmethylat erhalten.

Das Jodid bildet unbeständige weifse Kristalle, welche sich an der Luft schnell gelb färben. Da es sich auch beim Umkristallisieren zersetzte, eignet es sich nicht zum Trennen der zu erwartenden Isomeren.

c) Äthylen-di-(tetrahydrochinaldin).

Chinaldin selbst reagiert mit Äthylenbromid nicht. Deshalb wurde nach Walter[2]) das Chinaldin hydriert und das Tetrahydrochinaldin-chlorhydrat durch Umlösen aus Alkohol gereinigt (nach Pope und Peachey)[3]).

30 g (4 Mol.) Tetrahydrochinaldin wurden mit 9,6 g (1 Mol.) Äthylenbromid auf dem Wasserbad erwärmt, wodurch die Masse fest wurde. Darauf wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt der

---

1) Vergl. E. Fröhlich, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 764 (1907). Der dort angegebene Siedepunkt ist 245° bei 45 mm Druck.

2) Walter, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 126 (1892).

3) Pope und Peachey, Journ. chem. Soc. 75, 1068.

Vakuumdestillation unterworfen. Nachdem das Tetrahydrochinaldin vertrieben war, ging bei 53 mm Druck und 216° ein dickes Öl über, welches bei Winterkälte erstarrte. Aus Ligroin umkristallisiert erhielt man weifse, fettglänzende Blätter, welche bei 105° schmelzen.

Ausbeute ½ g; 3% der Theorie.

0,0467 g Subst.: 0,1410 g CO_2.

0,0467 g Subst.: 0,0365 g H_2O.

Gefunden:

82,30% C und 8,69% H.

Berechnet für $C_{22}H_{28}N_2$:

82,50% C und 8,75% H.

Infolge der schlechten Ausbeute wurde bei der grofsen Menge des erforderlichen Materials von weiteren Versuchen mit dieser Ammonbase Abstand genommen. Die Hoffnung, dafs sich die Ausbeute durch Anwendung von Trimethylenbromid oder Propylenbromid bessern würde, erfüllte sich nicht. Die Ausbeute war stets gleich schlecht.

III. Isomerie bei Verbindungen, die gleichzeitig ein asymmetrisches Stickstoff- und Kohlenstoffatom enthalten (Jodessigsäurementhylesterderivate).

Jodessigsäure-l-menthylester.

Der für die Darstellung des bisher nicht beschriebenen Jodessigesters erforderliche Chloressigsäure-l-menthylester wurde nach Einhorn[1]) hergestellt.

20 g Chloressigsäurementhylester wurden im dreifachen Volumen Alkohol gelöst und mit 14,3 g Jodkali drei Stunden gekocht. Nach dem Abfiltrieren vom Chlorkali wurde der Alkohol unter stark vermindertem Druck abdestilliert[2]) und der Ester im Vakuum fraktioniert. Bei 22 mm Druck siedet er konstant bei 165°.

Ausbeute 21 g (ca. 75% der Theorie).

Nochmals fraktioniert, wurde er als ein fast farbloses Öl erhalten.

$$[\alpha]_D = -47{,}29^0.$$

1) A. Einhorn, Chem. Centralblatt 1902 (2) 1238.

2) Der Jodessigsäurementhylester verträgt das Erwärmen während längerer Zeit nicht; die Temperatur soll nicht über 50° steigen.

0,1485 g Subst.: 0,0578 g J (Dennstedt-Verfahren).
Gefunden:
38,92 % J.
Berechnet für $C_{12}H_{21}O_2J$:
39,20 % J.

Um die für die Versuche mit Jodessigsäurementhylester geeignete tertiäre Base zu finden, wurden nun Versuche mit verschiedenen Basen angestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, in welcher unter „Zeit" die Einwirkungsdauer zu verstehen ist.

Base	Zeit	Endprodukt
1. Methyl-äthyl-anilin . .	2 Tage	Nicht kristallisiert, dickflüssig
2. Methyl-äthyltoluidin . .	2 Tage	Nicht kristallisiert, dickflüssig
3. Kairolin	2 Tage	Nicht kristallisiert, dickflüssig
4. Äthyl-propylisobutylamin	6 Stunden	Kristallisiert (umkristallisiert Schmp. 160°)
5. Isokairolin[1])	½ Stunde	Erstarrte unter Erwärmen, kristallinisch
6. Äthyl-tetra-hydro-isochinolin	6 Stunden	Erstarrte unter Erwärmen
7. Methyl-äthyl-isobutylamin[2])	sofort	Ausscheidung von Kristallen, unvollständige Umsetzung
8. Methyl-iso-butyl-benzoyl-amin	3 Tage	Zähe Masse

1) ad 5. Aus Aceton umkristallisiert zeigte das Produkt den Zersetzungspunkt 134°.

Polarisation:
0,1278 g in 10 ccm Alkohol im 1 dcm-Rohr:

$$\alpha = 0{,}48^\circ$$
$$[\alpha]_D = 37{,}56^\circ$$
$$[M]_D = 176{,}91^\circ$$

2) ad 7. Aus Aceton mehrfach umkristallisiert schmilzt das Produkt bei 132°. Das Salz erwies sich bei der Polarisation als inaktiv. Die Analyse ergab, dafs sich das Jodhydrat des Methyl-äthyl-isobutyl-amins gebildet hatte. Ähnliches Verhalten ist wiederholt beobachtet worden. Siehe z. B. E. Wedekind und Oechslen beim Kairolinjodessigsäureester.[1])

Bei der Behandlung mit Kalilauge wurde kein Mentholgeruch bemerkbar, sondern es hatte sich eine Base gebildet.

0,1950 g Subst.: 0,1902 g AgJ.

Gefunden:

52,77 % J.

Berechnet für $C_7H_{18}NJ$:

52,67 % J.

Genauer untersucht wurden die Anlagerungsprodukte von Jodessigsäure-menthylester an Methyl-isobutyl-benzylamin und N-Äthyl-tetrahydroisochinolin.

Methyl-isobutyl-benzylamin-jodessigsäure-l-menthylester.

8,6 g Methyl-isobutyl-benzylamin wurden mit 15,7 g Jodessigsäure-l-menthylester sechs Tage stehen gelassen, in welcher Zeit die Masse fest wurde. In Aceton gelöst und mit Äther gefällt wurden 5 g festes Produkt erhalten. Aus Methylal mehrfach umkristallisiert, wurde ein weifses kristallinisches Pulver erhalten, das den Zersetzungspunkt 151,5° zeigte.

0,1042 g Subst.: 0,2203 g CO_2.

0,1042 g Subst.: 0,0723 g H_2O.

0,1154 g Subst.: 0,0542 g AgJ.

Gefunden:

57,60 % C; 7,70 % H; 25,38 % J.

Berechnet für $C_{24}H_{40}O_2N_3$:

57,48 % C; 7,98 % H; 25,35 % J.

Polarisation:

0,1159 g Subst. im 1 dcm-Rohr in 10 ccm Alkohol:

$$\alpha = -0{,}25°,$$
$$[\alpha]_D = -28{,}97°.$$

---

1) E. Wedekind und Oechslen, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3580 (1902).

Aus den Mutterlaugen wurde ein in Äther unlösliches, braunes Öl erhalten, welches nicht fest wurde. Es gibt mit Kalilauge Mentholgeruch und erwies sich als optisch aktiv.

0,1777 g Subst.: 0,0965 g AgJ.

Gefunden:

29,43 % J.

Berechnet für $C_{24}H_{40}O_2NJ$:

25,35 % J.

Die Frage, ob es sich um ein unreines Isomeres oder um ein Zersetzungsprodukt handelt, konnte mangels einer geeigneten Reinigungsmethode nicht entschieden werden.

N-Äthyltetrahydroisochinolin-jodessigsäure-l-menthylester.

19 g reines Äthyltetrahydroisochinolin[1]) wurden mit 38 g Jodessigsäurementhylester versetzt. Unter ziemlich starker Erwärmung, so dafs gekühlt werden mufste, wurde die Masse zähflüssig und erstarrte über Nacht vollständig. Nach dem Zerreiben wurde die Masse mit Äther gewaschen und im Aceton-Essigestergemisch gelöst, hierauf mit Äther gefällt. Es fielen zuerst kleinschuppige, glänzende Kristalle, die an der Gefäfswand haften, aus. Sie zeigen den Zersetzungspunkt 172—173°. Ausbeute 14 g. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methylal wurde der Zersetzungspunkt bei 183° konstant. Die Mutterlaugen mit Äther versetzt, füllten sich mit feinpulverigen Kriställchen, welche in der Flüssigkeit suspendiert sind. Dieselben zeigen den Zersetzungspunkt 148°, welcher durch mehrfaches Umkristallisieren auf 153° hinaufgeht. Ausbeute 18 g.

Die Analyse der beiden Salze ergab folgende Zahlen:

Jodid vom Zersetzungspunkt 183°.

0,1498 g Subst.: 0,3137 g CO_2.

0,1498 g Subst.: 0,0999 g H_2O.

0,1210 g Subst.: 0,0585 g AgJ.

Gefunden:

57,12 % C; 7,46 % H; 26,13 % J.

Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2NJ$:

56,91 % C; 7,42 % H; 26,19 % J.

---

1) Dargestellt nach E. Wedekind und Oechslen, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3989 (1901).

Polarisation:
0,1160 g Subst. in 10 ccm Chloroform im 1 dcm-Rohr:

$$\alpha = -\ 0{,}52^0$$
$$[\alpha]_D = -44{,}87^0$$
$$[M]_D = -217{,}7^0.$$

Jodid vom Zersetzungspunkt 155°.

⊙ 0,1527 g Subst.: 0,3183 g CO_2.
0,1527 g Subst.: 0,1034 g H_2O.
0,2027 g Subst.: 0,0979 g AgJ.

Gefunden:
56,85% C und 7,55% H; 26,11% J.

Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2NJ$:
56,91% C und 7,42% H; 26,19% J.

Polarisation:
0,1195 g Subst. in 20 ccm Chloroform im 2 dcm-Rohr:

$$\alpha = -\ 0{,}21^0$$
$$[\alpha]_D = -17{,}54^0$$
$$[M]_D = -85{,}07^0.$$

Umlagerungsversuche.

1. Das Jodid vom Zersetzungspunkt 153° wurde kalt in Aceton gelöst und acht Tage in diffusem Tageslicht stehen gelassen. Mit Äther gefällt, erwies es sich als unverändert.

2. Dasselbe Jodid wurde drei Stunden in Acetonlösung gekocht; dabei zersetzt es sich zum Teil. Umkristallisiert zeigte es den unveränderten Zersetzungspunkt.

3. Es wurde versucht, die Umlagerung polarimetrisch festzustellen. Die Chloroformlösung des Jodids vom Zersetzungspunkt 153° wurde 10 Tage lang polarimetrisch beobachtet. Es erwies sich, abgesehen von kleinen durch die Temperatur bedingten Schwankungen, als optisch durchaus beständig, auch blieb die Lösung klar.

4. Die Chloroformlösung des Jodids vom Zersetzungspunkt 183° wurde gleichfalls polarimetrisch beobachtet. Sie war ebenfalls fünf Tage optisch beständig. Dann färbte sich die Lösung so stark, daſs eine Beobachtung nicht mehr möglich war. Das Jodid vom Zersetzungspunkt 183° ist nämlich das unbeständigere.

Verseifungsversuche.

Mit Kalilauge tritt schon bei gelindem Erwärmen Verseifung ein, die sich durch starken Mentholgeruch zu erkennen gibt. Kochen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure führt nicht zur Verseifung. Alkoholisches Kali wirkt verseifend. Letzteres wurde zum Verseifen der Hauptmasse gewählt.

15 g von jedem der beiden Jodide wurden mit 70 g 10prozentigem alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt und der Alkohol verdampft. Nachdem das Menthol durch Extrahieren mit Äther entfernt war, wurde die Masse sorgfältig im Vakuum getrocknet. Sodann wurde im Extraktionsapparat mit Methylacetat versucht, die anorganischen Salze vom organischen Teil zu trennen; da das nicht gelang, wurde nach dem Verdampfen des Methylacetats in absolutem Alkohol gelöst und das noch vorhandene KOH durch CO_2 in K_2CO_3 verwandelt. Nach dem Abfiltrieren wurde eingeengt. Die ausfallenden Kristalle zeigten für das aus dem Jodid 183° bereitete Produkt den Zersetzungspunkt 232°, für das aus dem Jodid 153° den Zersetzungspunkt 223°. Die Untersuchung zeigte, daſs die organische Substanz immer noch Kaliumkarbonat enthielt (es handelt sich wahrscheinlich um ein Doppelsalz).

Durch Auskochen mit Chloroform wurden amorphe Produkte erhalten, welche auch durch längeres Stehen im Vakuum nicht fest wurden. Leider scheiterten auch die Versuche, Chloroplatinate und Pikrate zu erhalten, da dieselben nicht kristallinisch erhalten werden konnten.

Versuch zur Darstellung von Derivaten des N-Äthyltetrahydroisochinolin-jodessigsäure-l-menthylester.

Die alkoholische Lösung beider Jodide vom Zersetzungspunkt 183° und 153° wurden beide mit feuchtem Silberoxyd versetzt. Das Freiwerden der quaternären Ammoniumbasen lieſs sich durch Curcumapapier nicht nachweisen, trotzdem sich gelbes Jodsilber bildete. Es trat jedoch Mentholgeruch auf; daher wurde auf Selbstverseifung geschlossen. Die freiwerdende Base muſste also die Ester verseifen und mit der freiwerdenden Säure ein inneres Salz, ein Betaïn, bilden. Es wurde nach dem Abfiltrieren vom Silberjodid und -Oxyd die alkoholische Lösung verdampft, mit Wasser versetzt und wiederum verdampft, um das Menthol zu vertreiben. Nachdem dies vollständig erreicht war, erwies sich der entstandene

amorphe Körper auch bei Behandlung mit Kalilauge als mentholfrei. Die amorphen Körper gingen jedoch nicht in den kristallinischen Zustand über und scheinen mit den durch Verseifen mit alkoholischem Kali aus Chloroformlösungen erhaltenen Körpern identisch zu sein. Auch bei diesen Körpern scheiterten die Versuche, kristallinische Chloroplatinate oder Pikrate zu erhalten. In alkoholischer Lösung polarisiert, erwies sich das Produkt aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 153° als rechtsdrehend,[1]) das aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 183° als linksdrehend,[2]) entsprechend der Drehung der Jodide. Nach zwei Tagen wieder polarisiert, waren die Lösungen inaktiv. Die durch alkoholisches Kali erhaltenen Produkte erwiesen sich bei der Polarisation als inaktiv, was wohl auf das oft wiederholte Kochen mit Alkohol und Chloroform zurückzuführen ist.

---

1) Der abgelesene Winkel betrug $+0{,}21^{0}$.
2) Der abgelesene Winkel betrug $-0{,}19^{0}$.